

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/40878 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G03G 9/097,  
C09D 5/03, H01G 7/02, B01D 57/00, C07C 211/63, C01B  
33/44, 39/02

(72) Erfinder: MICHEL, Eduard; Merziger Weg 1, 60529  
Frankfurt am Main (DE). BAUR, Rüdiger; Gartenstrasse  
26, 65817 Eppstein-Niederjosbach (DE). MACHOLDT,  
Hans-Tobias; Waldstrasse 20, 64297 Darmstadt-Eberstadt  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11217

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. November 2000 (14.11.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, CZ, IN, JP,  
KR, MX.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

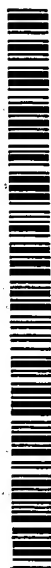
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(30) Angaben zur Priorität:  
199 57 245.3 27. November 1999 (27.11.1999) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brün-  
ingstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).



(54) Title: USE OF SALT-LIKE STRUCTURAL SILICATES AS CHARGE CONTROLLING AGENTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SALZARTIGEN STRUKTURSILIKATEN ALS LADUNGSSTEUERMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to the use of salt-like structural silicates, wherein the cation is  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , an alkali, alkali earth, earth metal or a transition metal ion or a low molecular weight organic cation or a combination thereof and the anion is embodied as an island, ring, group, chain, band, layer or tectosilicate or a combination thereof as charge controlling agents in electrophotographic toners and developers, in coating powders, electret materials and in electrostatic separation methods.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von salzartigen Struktursilikaten, worin das Kation  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ein Alkali-, Erdalkali-, Erdmetall- oder ein Übergangsmetall-Ion oder ein niedermolekulares organisches Kation oder eine Kombination davon ist, und das Anion ein Insel-, Ring-, Gruppen-, Ketten-, Bänder-, Schicht- oder Gerüstsilikat oder eine Kombination davon ist, als Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen Trennverfahren.

WO 01/40878 A1

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

## Verwendung von salzartigen Struktursilikaten als Ladungssteuermittel

5

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Ladungssteuermittel im Sinne einer Komponente, die das elektrostatische Aufladungsverhalten in einer Matrix selektiv beeinflusst.

- 10 Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dieses "latente Ladungsbild" wird durch Aufbringen eines elektrostatisch geladenen Toners entwickelt, der dann beispielsweise auf Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmittelinwirkung fixiert wird. Typische Toner sind Ein- oder Zweikomponentenpulvertoner (auch Ein- oder Zweikomponentenentwickler
- 15 genannt), darüber hinaus sind noch Spezialtoner, wie z.B. Magnettoner, Flüssigtoner oder Polymerisationstoner im Einsatz. Unter Polymerisationstonern sind solche Toner zu verstehen, die z. B. durch Suspensionspolymerisation (Kondensation) oder Emulsionspolymerisation entstehen und zu verbesserten Teilcheneigenschaften des
- 20 Toners führen. Weiterhin sind auch solche Toner gemeint, die grundsätzlich in nicht-wäßrigen Dispersionen erzeugt werden.

- Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung  $q/m$  (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist das
- 25 schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe, die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierzeitraum sowie die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit ein wichtiges Qualitätskriterium. Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Kopierern und Laserdruckern in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

30

Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig Ladungssteuermittel zugesetzt. Da

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Tonerbindemittel oftmals eine starke Abhängigkeit der Aufladung von der Aktivierzeit aufweisen, ist es Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und Höhe der Toneraufladung einzustellen und zum anderen der Aufladungsdrift des Tonerbindemittels entgegenzuwirken und für Konstanz der Toneraufladung zu sorgen. Darüber hinaus ist für die Praxis wichtig, daß die Ladungssteuermittel eine ausreichende Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Ladungssteuermittel in die Tonerharze liegen bei Verwendung von Knetern oder Extrudern zwischen 100°C und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität von 200°C von großem Vorteil. Wichtig ist auch, daß die Thermostabilität über einen längeren Zeitraum (ca. 30 Minuten) und in verschiedenen Bindemittelsystemen gewährleistet ist.

Für eine gute Dispergierbarkeit ist es von Vorteil, wenn das Ladungssteuermittel keine wachsartigen Eigenschaften, keine Klebrigkeit und einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von > 150°C, besser > 200°C, aufweist. Klebrigkeit führt häufig zu Problemen beim Zudosieren in die Tonerformulierung, und niedrige Schmelz- oder Erweichungspunkte können dazu führen, daß beim Eindispergieren keine homogene Verteilung erreicht wird, da sich das Material tröpfchenförmig im Trägermaterial zusammenschließt.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, sowie Cycloolefincopolymere, einzeln oder in Kombination, die noch weitere Inhaltsstoffe, z.B. Farbmittel, wie Farbstoffe und Pigmente, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können, wie hochdisperse Kieselsäuren.

Ladungssteuermittel können auch zur Verbesserung der elektrostatischen Aufladung von Pulvern und Lacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen, eingesetzt werden. Der Pulverlack

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

oder das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack oder das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt und hierbei aufgeladen, beim triboelektrischen oder  
5 elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht. Auch eine Kombination von beiden Verfahren ist möglich.

Der Pulverlack oder das Pulver erhalten im Sprühgerät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder Sprührohr, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen, entgegengesetzt ist.

10

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit den üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit  
15 carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

20

Darüber hinaus ist gefunden worden, daß Ladungssteuermittel das Aufladungs- sowie das Ladungsstabilitätsverhalten von Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, erheblich verbessern können (DE-A-43 21 289). Typische  
20 Elektretmaterialien basieren auf Polyolefinen, halogenierten Polyolefinen, Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polystyrolen oder Fluorpolymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen und Propylen, oder auf Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyetherketonen, auf Polyarylsulfiden, insbesondere  
25 Polyphenylsulfiden, auf Polyacetalen, Celluloseestern, Polyalkylenterephthalaten sowie Mischungen daraus. Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, können beispielsweise zur (Feinst-)Staubfiltration eingesetzt werden. Die Elektretmaterialien können ihre Ladung durch Corona- oder Triboaufladung erhalten.

30

Weiterhin können Ladungssteuermittel in elektrostatischen Trennvorgängen, insbesondere in Trennvorgängen von Polymeren verwendet werden. So beschreiben Y. Higashiyama et al. (J. Electrostatics 30, pp 203 - 212 (1993)) am Beispiel des äußerlich aufgetragenen Ladungssteuermittels Trimethyl-phenyl-ammonium-

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

tetraphenylborat, wie Polymere für Recyclingzwecke voneinander getrennt werden können. Ohne Ladungssteuermittel laden sich "Low Density Polyethylen (LDPE)" und "High Density Polyethylen" (HDPE) reibungselektrisch weitestgehend ähnlich auf. Nach Ladungssteuermittelzugabe laden sich LDPE stark positiv und HDPE stark negativ auf und lassen sich so gut trennen. Neben der äußerlichen Aufbringung der Ladungssteuermittel ist auch eine Einarbeitung derselben in das Polymer möglich, um beispielsweise ein Polymer innerhalb der triboelektrischen Spannungsreihe zu verschieben und eine entsprechende Trennwirkung zu erhalten. Ebenso lassen sich auf diese Weise andere Polymere wie z. B. Polypropylen (PP) und/oder Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyvinylchlorid (PVC) voneinander trennen.

Auch Salzminerale lassen sich trennen, wenn ihnen zuvor ein Mittel zugegeben wurde (Oberflächenkonditionierung), das die substratspezifische elektrostatische Aufladung verbessert (A. Singewald et al., Zeitschrift für Physikal. Chem., Bd. 124, S. 223 - 248 (1981)).

Weiterhin werden Ladungssteuermittel als „Electroconductivity Providing Agents“ (ECPA) (JP-05-163 449) in Tinten für Tintenstrahldrucker sowie für "electronic inks" eingesetzt.

Aus der DE-A1-39 33 166 ist ein Silika-Feinpulver, das mit einem speziellen Polysiloxan behandelt wurde, als Entwickler für Bilderzeugungsverfahren bekannt. In der EP-A1-0 575 805 ist eine Ladungssteuermittel-Zusammensetzung beschrieben, die eine Feststoffmischung aus einem quartären Ammoniumsalz und einem anorganischen Pigment, wie z.B. Ca-Sulfat oder Ca-Silikat, ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wirksame und ökotoxikologisch verträgliche Ladungssteuermittel zu finden, die insbesondere eine hohe Schnellaufladung aufweisen. Weiterhin sollten sie in verschiedenen praxisnahen Tonerbindemitteln wie Polyestern, Polystyrolacrylaten oder Polystyrolbutadienen/Epoxidharzen sowie Cycloolefincopolymeren gut und unzersetzt dispergierbar sein. Weiterhin sollte ihre Wirkung weitgehend unabhängig von der Harz/Carrier-Kombination sein, um eine breite Anwendung zu erschließen.

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Ebenso sollten sie in gängigen Pulverlack-Bindemitteln und Elektretmaterialien wie z. B. Polyester (PES), Epoxid, PES-Epoxyhybrid, Polyurethan, Acrylsystemen sowie Polypropylenen gut und unzersetzt dispergierbar sein.

- 5 Bezüglich ihrer elektrostatischen Effizienz sollten die Ladungssteuermittel bereits bei möglichst geringer Konzentration (1 % oder kleiner) wirksam sein und diese Effizienz in Verbindung mit Ruß oder anderen Farbmitteln nicht verlieren. Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise nachhaltig beeinflussen können.

10

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass nachstehend beschriebene salzartige Struktursilikate vorteilhafte Ladungssteuereigenschaften und hohe Thermostabilitäten besitzen, wobei die Ladungssteuereigenschaft weder durch Kombination mit Ruß oder anderen Farbmitteln verloren geht. Darüber hinaus sind

15 die Verbindungen mit den üblichen Toner-, Pulverlack- und Elektretbindemitteln gut verträglich und lassen sich leicht dispergieren. Weiterhin können die üblicherweise negativ steuernden Harz-Carrier-Systeme wirkungsvoll auch positiv aufgeladen werden.

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von salzartigen Struktursilikaten, worin das Kation  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ein Alkali-, Erdalkali-, Erdmetall- oder ein Übergangsmetall-Ion oder ein niedermolekulares organisches Kation oder eine Kombination davon ist, und das Anion ein Insel-, Ring-, Gruppen-, Ketten-, Bänder-, Schicht- oder Gerüstsilikat oder eine Kombination davon ist, als Ladungssteuermittel
- 25 in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen Trennverfahren.

Nach üblicher Definition liegen den genannten Struktursilikaten folgende Bruttoformeln zugrunde:

- 30 für Inselsilikate  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , für Gruppensilikate  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , für Ringsilikate  $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$ , für Kettensilikate  $[\text{SiO}_3]_m^{2-}$ , für Bandsilikate  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_m^{6-}$ , für Schichtsilikate  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_m^{2-}$  und für Gerüstsilikate  $[\text{Al}_a\text{Si}_{1-a}\text{O}_2]_m^{a-}$ , wobei  $n = 3, 4, 6$  oder  $8$ ,  $m$  ganzzahlig und  $\geq 1$  und  $0 < a < 1$  ist. Struktursilikate werden häufig von weiteren niedermolekularen

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Anionen begleitet, wie z.B.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{BO}_2(\text{OH})^{2-}$ ,  $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Ferner können in Struktursilikaten einzelne Si-Atome teilweise durch andere Atome, wie z.B. Al, B, P oder Be, substituiert sein ("Alumosilikate", "Borosilikate" usw.).

- 5 Natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Struktursilikate zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass sie ein oder mehrere verschiedene Kationen enthalten, die oftmals leicht austauschbar sind, wie z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , und z.B. durch organische Ionen ersetzt werden können, wobei sich ihr chemisches und physikalisches Verhalten ändern können. Das so veränderte Silikat kann z.B. stark
- 10 hydrophobisiert und damit in unpolaren Medien gut verarbeitbar sein. Bei Schichtsilikaten wird auf diese Weise das einzelne Silikatplättchen durch die organischen Ionen umhüllt. Diese gecoateten Moleküle können sich über ihre Flächen zu Lamellen zusammenlagern. Bei Verwendung eines Überschusses an organischen Ionen können diese auch zusätzlich zwischen den Lamellen eingelagert
- 15 werden.

- Bevorzugte Struktursilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Kaolinit, Serpentin, Talk, Pyrophyllit, Glimmer, Phlogopit, Biotit, Muscovit, Paragonit, Vermiculit, Beidellit, Xantophyllit, Margarit, Feldspat, Zeolith,
- 20 Wollastonit, Aktinolith, Amosit, Krokydolith, Sillimanit, Nontronit, Smectit, Sepiolith, Saponit, Faujasit, Permutit und Sasil.

Beispiele für natürlich vorkommende Struktursilikate sind:

- $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$  Phenakit, Forsterit  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ , Olivin  $(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ , Fayalit  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ ,
- 25 Granate  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}_3^{\text{III}}[\text{SiO}_4]_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), Zirkon  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ , Thortveitit  $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , Barysilit  $\text{Pb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , Hemimorphit  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ,  $\alpha$ -Wollastonit  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , Benitoit  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , Beryll  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , Dioptas  $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Dravit  $\text{Na}\{\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ , Schörl  $\text{Na}\{\text{Fe}_3^{\text{II}}(\text{Al},\text{Fe}^{\text{III}})_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ ,  $\beta$ -Wollastonit  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ , Enstatit  $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$ ,
- 30 Diopsid  $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ , Spodumen  $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ , Pyroxene, Amphibole, Tremolit  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ , Anthophyllit  $(\text{Mg},\text{Fe}^{\text{II}})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ , Aktinolith  $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_5(\text{OH})_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{11}]_2$ , Amosit  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mg},\text{Al})_7(\text{OH})_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{11}]_2$ ,

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

- Krokydolith  $\text{Na}_2(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})_3(\text{Fe}^{\text{III}})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2$ , Sillimanit  $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$ , Mullit, Krauskopfit, Rhodonit, Stokesit, Serpentin  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ , Kaolinit  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ , Halloysit  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Kaolin, Petalit  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ , Apophyllit  $\text{Ca}_4\text{K}(\text{F})[\text{Si}_2\text{O}_5]_4$ , Gillespit  $\text{BaFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ , Anorthit  $\text{Ca}_2[\text{SiAlO}_4]_4$ , Hexacelsian  $\text{Ba}_2[\text{SiAlO}_4]_4$ , Talk
- 5  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ , Pyrophyllit  $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ ; Kanemit  $\text{NaH}[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ; Alumoschichtsilikate: Glimmer, Phlogopit  $\text{K}\{\text{Mg}_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$ , Biotit  $\text{K}\{(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$ , Paragonit  $\text{Na}\{\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$ , Muskovit  $\text{K}\{\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$ , Fluormuskovit  $\text{K}\{\text{Al}_2\text{F}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$ , Glimmer der Zusammensetzung  $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})_y\{\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10}]\}$  oder  $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})_y\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10}]\}$ , wobei  $y = 0,7$  bis  $0,9$ , Sprödglimmer, z.B. Xantophyllit
- 10  $\text{Ca}\{\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\}$  oder Margarit  $\text{Ca}\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\}$ , glimmerartige Silikate wie z.B. Vermiculit  $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})_{0,66}\{[\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al}]_3(\text{OH})_2[\text{Al}_{1,25}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10}]\}$ , Illite, Montmorillonit  $\text{Na}_{0,33}\{(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}$ , Bentonite, Beidellit  $(\text{Ca}, \text{Na})_{0,3}\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}]\}$ , Nontronit  $\text{Na}_{0,33}\{\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2[\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}]\}$ , Sepiolith, Smectite, Saponit  $(\text{Ca}, \text{Na})_{0,33}\{(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{OH})_2[\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}]\}$ , Laponit oder Hectorit  $\text{Na}_{0,33}\{(\text{Mg}, \text{Li})_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}$ , Feldspate wie z.B.  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ,  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ,  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ,  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ ,  $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ ;
- Alumogerüstsilikate wie z.B. Zeolithe, beispielsweise Faujasit  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ , Chabasit  $(\text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Mordenit  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Natrolith  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Permutit, Sasil, Zeolith A  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ , Zeolith X  $\text{Na}_{43}[\text{Al}_{43}\text{Si}_{83}\text{O}_{126}] \cdot 132 \text{H}_2\text{O}$ , Zeolith Y  $\text{Na}_{28}[\text{Al}_{28}\text{Si}_{68}\text{O}_{96}] \cdot 125 \text{H}_2\text{O}$ , andere Alumogerüstsilikate, wie z.B. Ultramarine oder Lasurit.
- 25 Das ionische Struktursilikat kann sowohl natürlichen Ursprungs sein, z.B. in oder neben einem natürlich vorkommenden Mineral oder Gestein enthalten sein, wie beispielsweise Bentonit oder Montmorillonit, als auch ein synthetisch hergestelltes Struktursilikat sein, z.B. ein Magnesiumhydrosilikat oder ein synthetisches Hectorit (z.B. DE-A-2718 576) oder  $\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ .
- 30 Bei einem natürlich vorkommenden Struktursilikat kann die geografische Lagerstätte Einfluß auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials haben. Ionische Struktursilikate, welche in der Natur oftmals von anderen Mineralien oder Gesteinen begleitet werden (z.B. Quarz), können durch mechanische oder



WO 01/40878

PCT/EP00/11217

chemische Verfahrensschritte aufgearbeitet sein, beispielsweise feinstgemahlen, von anderen Begleitsubstanzen gereinigt oder separiert, pH-behandelt, dehydratisiert, druckbehandelt, thermisch behandelt, oxidativ oder reduktiv oder mit chemischen Hilfsstoffen behandelt sein.

5

Handelsnamen für im Sinne der Erfindung einsetzbare Struktursilikate sind:

- ®Tonsil, ®Granosil, ®Südflock, ®Copisil, ®Opazil, ®Printosil, ®Lightcoat, ®Jetsil, ®Geko, ®Ecosil, ®Tixoton, ®Bentonil, ®Montigel, ®Calcigel, ®Clarit, ®Laundrosil, ®Bionit, ®Edasil, ®Agriben, ®Tixogel, ®Optibent, ®Optigel, ®Airsec, ®Albion Kaolin,  
 10 ®Biokat's, ®Container Dri, ®Desi Pak, ®Ivyblock, ®Montigel, ®Detbuild, ®Bleach, ®Volclay, ®Bentobrite, ®Polargel, ®Suspengel.

Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind auch Struktursilikate, die auch in anderen Bereichen Anwendung finden, wie beispielsweise Bleichbentonit, Papierbentonite, Gießereibentonite, Keramikbentonite, Trockenmittel, Verdickungsmittel,

- 15 Antiabsetzmittel, Katalysatoren, Wasserenthärtungs-/Wasseraufbereitungs- und -reinigungsmittel.

Als Metall-Kationen der erfindungsgemäß verwendeten Struktursilikate kommen z.B.

- Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, TiO<sup>2+</sup>, ZrO<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>,  
 20 Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, W<sup>6+</sup> in Betracht.

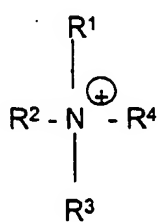
Die niedermolekularen organischen Kationen sind vorzugsweise substituierte Ammonium-, Phosphonium-, Thionium-, Triphenylcarbonium-Ionen oder ein

- 25 kationischer Metallkomplex.

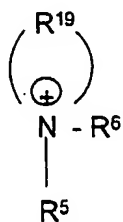
Bevorzugt sind niedermolekulare, d.h. nicht-polymere, Ammoniumionen der Formeln (a) - (j):

WO 01/40878

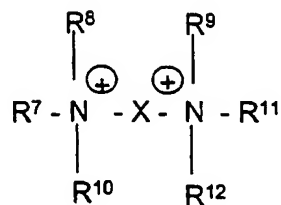
PCT/EP00/11217



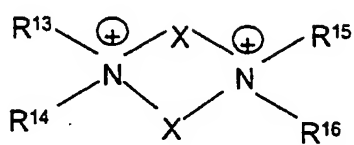
(a)



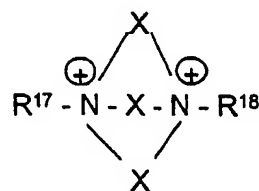
(b)



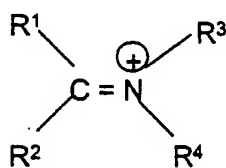
(c)



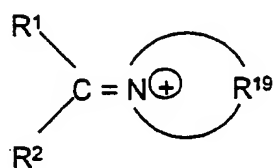
(d)



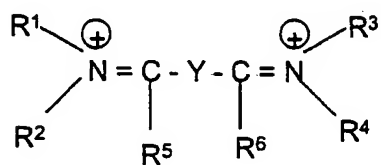
(e)



(f)

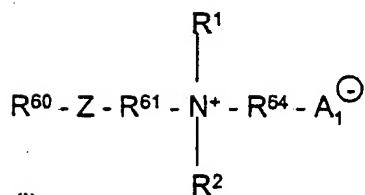


(g)

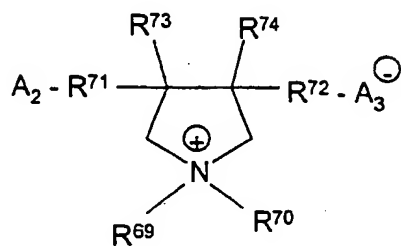


(h)

5



(i)



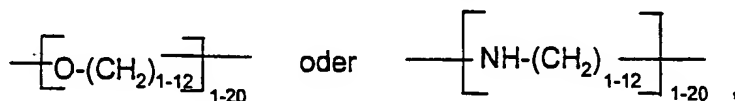
(j)

worin

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

- R<sup>1</sup> bis R<sup>18</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>1-18</sub>CN, Halogen, z.B. F, Cl oder Br, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach ungesättigtes C<sub>2</sub>-C<sub>32</sub>-Alkenyl, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, wie z.B. Talgfettalkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Aminoalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Trialkyl-ammonium-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-alkyl; (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)-alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)O-aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)-alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)NH-aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-O(C=O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)-alkyl, insbesondere (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylen-O(CO)-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)-alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-O(CO)aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-NH(C=O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)-alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-NHCO-aryl,
- 10 wobei in die Säureester- oder Säureamidbindungen



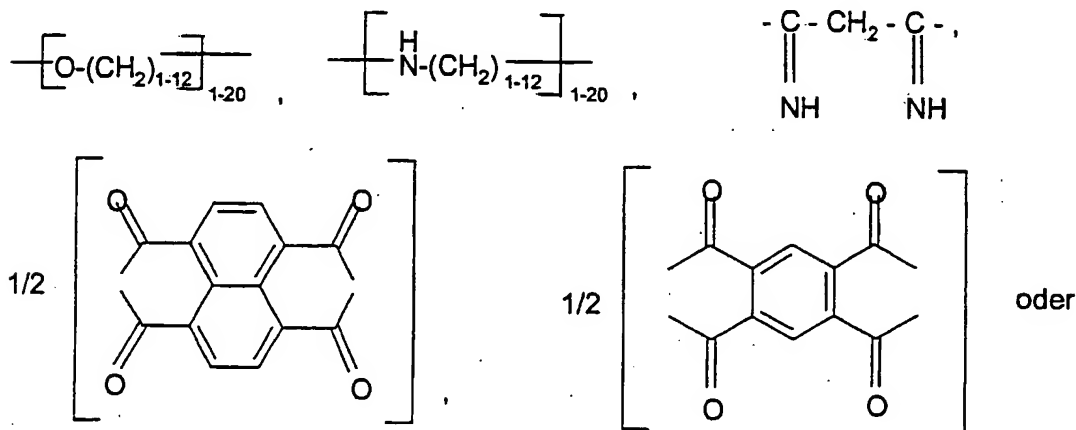
eingeschoben sein kann;

- 15 [(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylen-O-]<sub>1-100</sub>-H; Aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylenaryl, -(O-SiR'<sub>2</sub>)<sub>1-32</sub>-O-SiR'<sub>3</sub>, wobei R' die Bedeutung C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy hat; Heterocyclus, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen-heterocyclus;

R<sup>19</sup> für C<sub>4</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylen, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>1-17</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NR)<sub>1-17</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>, wobei R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist;

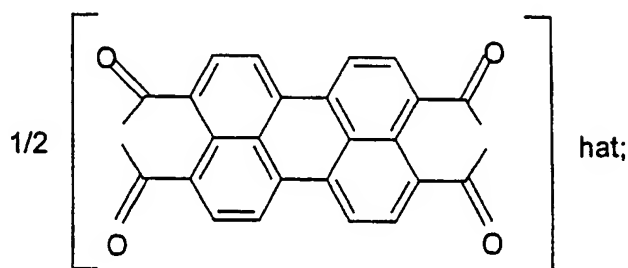
20

X die Bedeutung von Y sowie -CO-CH<sub>2</sub>-CO-,

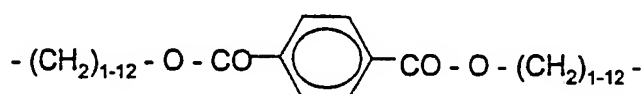
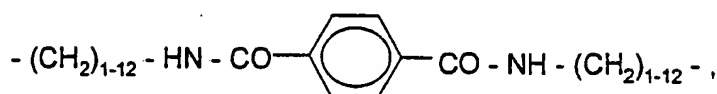


WO 01/40878

PCT/EP00/11217



5 Y die Bedeutung  $\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$ ,  $\text{--(CH}_2\text{)}_{1-18}\text{--}$ ,



oder o-, p-, m-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Arylen oder (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>)-Heteroarylen mit 1, 2, 3 oder 4  
10 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S hat;

R<sup>60</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-  
Alkylen-heterocyclus, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>)-Heteroaryl mit 1, 2, 3 oder 4  
Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S,

15 R<sup>61</sup> und R<sup>64</sup> für  $\text{--(CH}_2\text{)}_{1-18}\text{--}$ , C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylen, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen, C<sub>0</sub>-C<sub>12</sub>-  
Alkylen-heterocyclus;

Z für -NH- oder -O-;

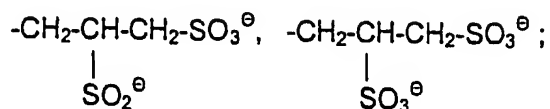
A<sub>1</sub><sup>°</sup> und A<sub>3</sub><sup>°</sup> für -COO<sup>°</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>°</sup>, -OSO<sub>3</sub><sup>°</sup>, -SO<sub>2</sub><sup>°</sup>, -COS<sup>°</sup> oder -CS<sub>2</sub><sup>°</sup>;

A<sub>2</sub> für -SO<sub>2</sub>Na, -SO<sub>3</sub>Na, -SO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H oder Wasserstoff;

20 R<sup>69</sup> und R<sup>70</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>-Alkyl, wobei in der  
Alkylkette eine oder mehrere der Gruppen -NH-CO-, -CO-NH-, -CO-O- oder -O-CO-  
enthalten sein kann; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen-aryl, C<sub>0</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen-heterocyclus, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-  
Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl, Aryl,  $\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--SO}_3^\ominus$ ,

WO 01/40878

PCT/EP00/11217



- 5  $R^{71}$  und  $R^{72}$  für  $-(\text{CH}_2)_{1-12}$ ; und  
 $R^{73}$  und  $R^{74}$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl stehen.

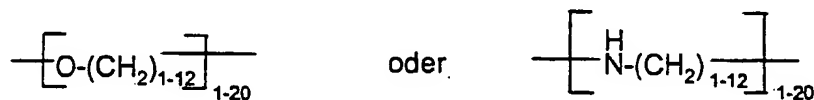
- Soweit nicht anders beschrieben, steht "Aryl" in den vorangegangenen und nachfolgenden Definitionen vorzugsweise für  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, insbesondere Phenyl oder
- 10 Naphthyl, "Heterocyclus" vorzugsweise für einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, fünf- bis siebengliedrigen Ring mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S, beispielsweise für Pyridyl, Imidazolyl, Triazinyl, Pyridazyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Purinyl, Tetrazonyl, Pyrrolyl. Weiterhin können die Aryl- und Heterocyclusreste an Kohlenstoff- oder
- 15 Heteroatomen einfach oder mehrfach, z.B. 2-, 3-, 4- oder 5-fach, durch  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Hydroxy- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyl, Amino- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylimino, Carboxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Acyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylcarbonyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylcarbonyloxy,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylaminocarbonyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylcarbonylimino,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylcarbonyl,
- 20 Aminocarbonyl, Aminosulfonyl,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, z.B. Pyridyl, Imidazolyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, substituiert sein.

- Weiterhin bevorzugte heterocyclische Ammoniumionen sind aliphatische oder aromatische, 5 bis 12-gliedrige Heterocyclen mit 1, 2, 3 oder 4 ringangehörigen N-,
- 25 O- und/oder S-Atomen, wobei 2 bis 8 Ringe anneliert sein können, insbesondere Pyridinium, Pyridazinium, Pyrimidinium, Pyrazinium, Purinium, Tetraazaporphyrinium, Piperidinium, Morpholinium, Tetrazonium.
- Weitere geeignete Heterocyclen sind z.B. Pyrrolium, Pyrazolium, Imidazolium, Benzimidazolium, Imidazolonium, Benzimidazolonium, Imidazolinium,
- 30 Benzimidazolinium, Alkylpyrrolidino-benzimidazolonium, Indolium, Isoindolium, Indolizinium, Pyrrolizidinium, Carbazolium, Indazolium, Chinolinium, Isochinolinium, Pyrindinium, Acridinium, Phenanthridinium, Lilolinium, Julolinium, Matridinium, Cinnolinium, Chinazolinium, Chinoxalinium, Perimidinium, Phenazonium, Phenazinium, 1,10-Phenanthrolinium,

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

- $\beta$ -Carbolinium, Chinolizinium, 1,8-Naphthyldrinium, Pteridinium, Chinuclidinium,  
 Conidinium, Hypoxanthinium, Adeninium, Xanthinium, Isoxanthinium,  
 Heteroxanthinium, Isoadeninium, Guaninium, Epiguaninium, Theophyllinium,  
 Paraxanthinium, Theobrominium, Koffeinium, Isokoffeinium, Trihydroxypurinium,  
 5 Porphyrinium, Tetraazaphorphyrinium, Metall-komplexiertes Tetraazaphorphyrinium  
 (z.B. mit Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Fe, Co, Cu, Zr, Ti, Cr, Ni, Zn),  
 Bis-Tetrazonium, Phenoxazinium, Aminoxanthenium, sowie an C oder Heteroatomen  
 einfach- oder mehrfach-substituierte Derivate der genannten Kationen, wobei die  
 Substituenten unabhängig voneinander Carboxyl, Hydroxy,  
 10 C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-  
 C<sub>22</sub>)-alkyl, Amino, Aminoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Iminoalkyl, Alkylamido, Alkylcarbonyloxy,  
 Alkyloxycarbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)O-  
 aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)Alkylen-(C=O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)NH-aryl,  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-O(CO)-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)Alkylen-O(CO)-aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)Alkylen-  
 15 NH(C=O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-NHCO-aryl; wobei in die Säureester- oder  
 Säureamidbindungen



eingeschoben sein kann;

- Nitro, Cyano, Halogen, Poly(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkylenoxid) oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Acyl sein können,  
 20 insbesondere N- oder C-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-alkylierte Heterocyclen, wie vorstehend genannt,  
 z.B. N-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)alkyl-pyridinium oder 1-Methyl-1-stearyl-amidoethyl-2-stearyl-  
 imidazolinium.

- Von den Ionen der Formeln (a) - (j) sind solche von besonderem Interesse, worin  
 25 R<sup>1</sup> bis R<sup>18</sup> Wasserstoff, CN, CH<sub>2</sub>-CN, CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, z.B. Cocosalkyl, Cetyl,  
 Stearyl oder hydriertes Talgfettalkyl; C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Hydroxy-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkenyl,  
 wobei Halogen vorzugsweise F oder Cl bedeutet, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Aminoalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-  
 Trialkylammonium-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylen-O(C=O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-  
 30 Alkylen-O(C=O)-phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylen-NHCO-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylen-  
 NHCO-phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylen-(C=O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylen-(C=O)O-

WO 01/40878

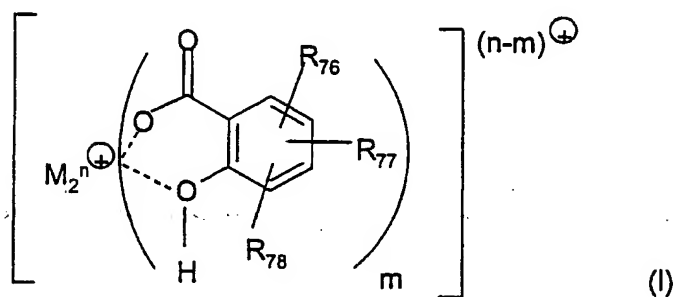
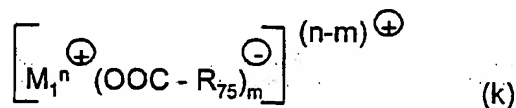
PCT/EP00/11217

phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)Alkyl-(C=O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-CONH-phenyl,  
 Benzyl, Phenyl, Naphthyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-heterocyclus;  
 R<sup>19</sup> C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>1-9</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH)<sub>1-9</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>;  
 R<sup>60</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-  
 5 pyridyl, Phenyl, Pyridyl;  
 R<sup>61</sup> und R<sup>64</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-12</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-phenyl, Phenyl; C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylpyridyl-  
 oder -piperidyl;  
 R<sup>71</sup> und R<sup>72</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-8</sub> und  
 R<sup>73</sup> und R<sup>74</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl bedeuten.

10

Bevorzugte niedermolekulare organische Kationen sind weiterhin kationische  
 Metallkomplexe, wie Metallcarboxylate, Metallsalicylate, Metallsulfonate, 1:1-Metall-  
 Azo-komplexe oder Metall-dithiocarbamate, wobei Metall vorzugsweise Al, Mg, Ca,  
 Sr, Ba, TiO, VO, Cr, V, Ti, Zr, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und ZrO ist, und der  
 15 Metallkomplex gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Liganden enthält.

Bevorzugte Metallcarboxylate und -salicylate sind solche der Formeln (k) und (l)



20

wobei n = 2, 3 oder 4;

m = 1, 2 oder 3, aber stets kleiner als n;

M<sub>1</sub><sup>n+</sup> und M<sub>2</sub><sup>n+</sup> unabhängig voneinander ein Metall-Kation der Hauptgruppen- oder  
 Übergangsmetalle sind, beispielsweise B, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, V, Ti, Zr, TiO, Cr,  
 25 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ZrO, darstellen,

R<sub>75</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>-Alkyl (linear oder verzweigt), C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Hydroxyalkyl,

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Aminoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Ammoniumalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen-aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen-heterocyclus, Aryl, Heterocyclus, wie vorstehend definiert;

R<sub>76</sub> bis R<sub>78</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl (linear oder verzweigt), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Carboxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, Amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-

- 5 Aminoalkyl, Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Iminoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Aryl oder Heterocyclus, wie vorstehend definiert, sein können.

Weiterhin geeignet sind analoge kationische Komplexe oder Salze oben genannter Metalle mit Liganden, wie  $\alpha$ -Hydroxyphenol,  $\alpha$ -Aminoanilin,  $\alpha$ -Hydroxyanilin,

- 10  $\alpha$ -Aminobenzoesäure, Chinolin, 1,8-Diaminonaphthalin, 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin oder 1,4,5,8-Tetrahydroxynaphthalin.

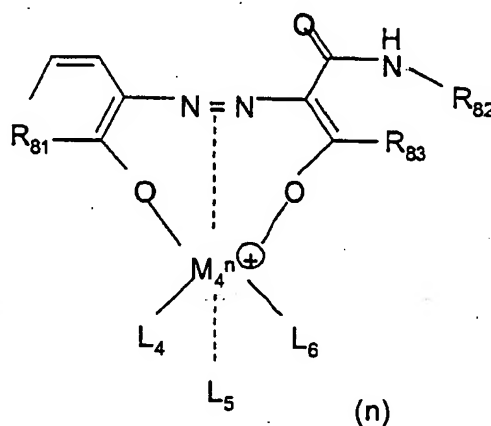
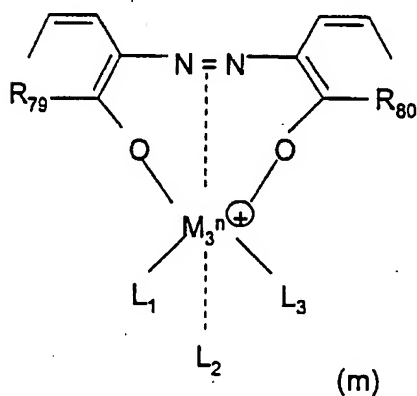
Weiterhin geeignet sind analoge kationische Komplexe oder Salze der oben

genannten Metalle mit Liganden oder Anionen wie beispielsweise  $\alpha,\alpha$ -Dipyridyl,

Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetraamin, Acetylacetonat, ortho-

- 15 Phenanthrolin, Benzoylketone, Ethylendi(biguanidin), Biguanidin oder Dimethylglyoxim.

Bevorzugte 1:1-Metall-Azo-komplexe sind solche der Formeln (m) - (p)

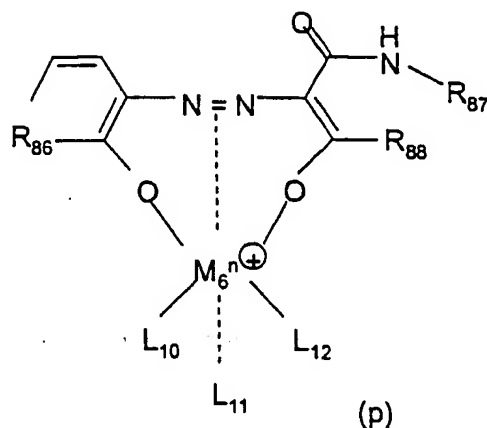
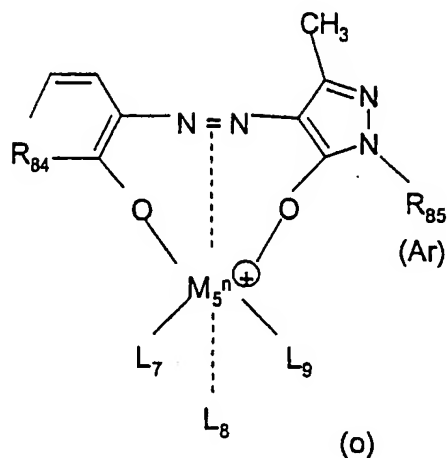


20



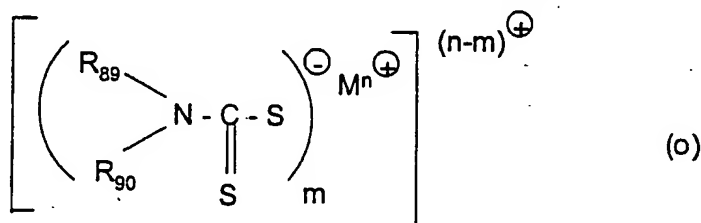
WO 01/40878

PCT/EP00/11217



- worin  $M_3^{n+}$  bis  $M_6^{n+}$  eine der Bedeutungen von  $M_1^{n+}$  oder  $M_2^{n+}$  haben,  
 $R_{79}$ ,  $R_{80}$ ,  $R_{81}$ ,  $R_{84}$  und  $R_{86}$ , unabhängig voneinander eine zur Vervollständigung eines  
 5 ein- oder zweikernigen Ringsystems aromatischen Charakters notwendige  
 Atomgruppe sind, die gegebenenfalls Substituenten tragen kann,  
 $R_{82}$  und  $R_{87}$  unabhängig voneinander ein gegebenenfalls Substituenten tragender  
 Phenylrest oder ein  $(C_1-C_{12})$ -Alkyl- oder  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy- $(C_2-C_8)$ -alkylrest sind,  
 $R_{83}$ ,  $R_{85}$  und  $R_{88}$  unabhängig voneinander  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder Phenyl, gegebenenfalls  
 10 Substituenten tragend, sind,  
 und die Liganden  $L_1$  bis  $L_{12}$  unabhängig voneinander  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  
 $NO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $BO_2(OH)^{2-}$ ,  $BO(OH)_2^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  
 $CO_3^{2-}$ ,  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ , Oxalat, Citrat, Formiat, Acetat, Propionat, Fumarat, Maleat,  
 Tartrat,  
 15  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonat, Taurid, Methyltaurid, Sarcosid, Methylsarcosid, Lactat, sowie  
 andere niedermolekulare Carboxylate und Sulfonate sein können.

Weiterhin geeignet sind kationische Komplexe oder Salze der oben genannten  
 Metalle mit Dithiocarbamat-Liganden gemäß der Formel (o)



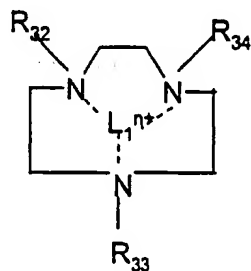
WO 01/40878

PCT/EP00/11217

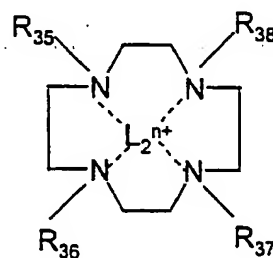
worin die Reste  $R_{89}$  und  $R_{90}$  unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von  $R_1$  haben und  $m$  und  $n$  eine Zahl von 1 bis 4 sind, wobei  $n > m$  ist.

Weiterhin geeignet sind Triaza-cyclononanium- oder Tetraaza-cyclododecanium-

5 Kationen der allgemeinen Formeln (p) und (q)



(p)

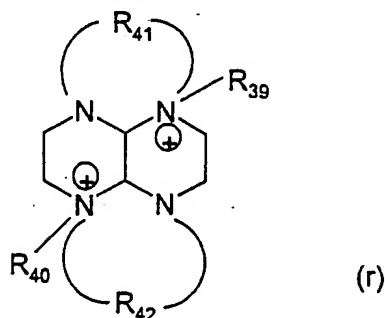


(q)

- wobei  $R_{32}$  bis  $R_{38}$  unabhängig voneinander H,  $C_1$ - $C_{32}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkyl,  $(C_1$ - $C_8)$ Alkyl- $(C_6$ - $C_{14})$ -aryl,  $(C_1$ - $C_{10})$ -Alkylheteroaryl, z.B.  $(C_1$ - $C_{10})$ -alkyl-pyridyl, sein können,  $n$  für eine Zahl zwischen 1 und 4 steht, und  $L_1$  und  $L_2$  für ein niedermolekulares Kation steht, beispielsweise für Wasserstoff oder ein Hauptgruppen- oder Übergangsmetall, wie Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, TiO, ZrO, Mn, VO, Fe, Co, Cu, Zn, Cr, Ni, Mo, W.

15

Weiterhin geeignet sind Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel (r)



(r)

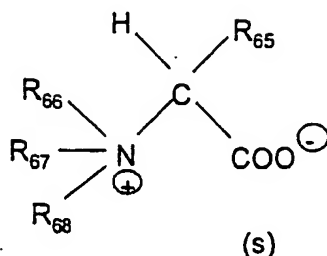
- worin  $R_{39}$  und  $R_{40}$  unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von  $R_{32}$  haben; und  $R_{41}$  und  $R_{42}$  für  $(-CH_2-)_n$  stehen, wobei  $n = 2$  bis 9 ist.

20

Weiterhin geeignet sind Aminosäuren der allgemeinen Formel (s)

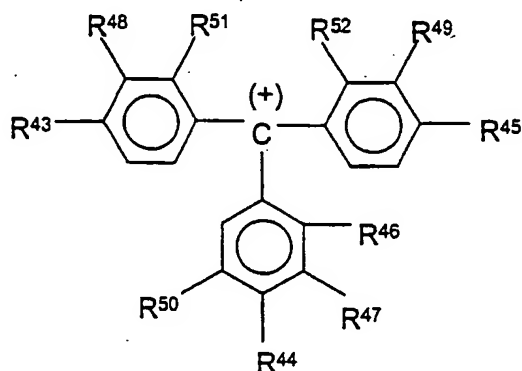
WO 01/40878

PCT/EP00/11217



- wobei die Reste  $R_{66}$  bis  $R_{68}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkyl,  $(C_1$ - $C_{22})$ -Halogenalkyl,  $(C_1$ - $C_{18})$ -Alkylenaryl, z.B. Benzyl,   
 5  $(C_1$ - $C_{18})$ -Alkylenheteroaryl,  $(C_6$ - $C_{10})$ -Aryl, Heteroaryl, z.B. Pyridyl, Heterocyclus, z.B. Morpholiny, Piperidiny,  $(C_1$ - $C_8)$ -Alkylenheterocyclus und   
 $R_{65}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Thioalkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Aminoalkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Carboxyalkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylenaryl, z.B. Benzyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylenheteroaryl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylenheterocyclus,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $(C_4$ - $C_{10})$ -Heteroaryl,   
 10  $(C_4$ - $C_{10})$ -Heterocyclus, z.B. Morpholiny, Piperidiny,  $C_1$ - $C_{22}$ -Acyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl, Cyano, sein können.

Weiterhin geeignet sind Triphenylmethan-Kationen der Formel



- 15 worin   
 $R^{43}$  und  $R^{45}$  gleich oder verschieden sind und  $-NH_2$ , eine Mono- und Dialkylaminogruppe, deren Alkylgruppen 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atome haben, eine Mono- oder Di-omega-hydroxyalkylaminogruppe, deren Alkylgruppen 2 bis 4, vorzugsweise 2, C-Atome haben, eine gegebenenfalls   
 20 N- $(C_1$ - $C_4)$ Alkylsubstituierte Phenyl- oder Phenalkylaminogruppe, deren Alkyl 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atome hat und deren Phenylkern einen oder zwei der Reste Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Sulfo tragen kann, bedeuten,

WO 01/40878

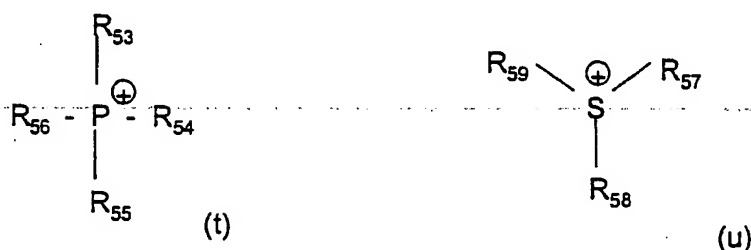
PCT/EP00/11217

$R^{44}$  Wasserstoff ist oder eine der für  $R^{43}$  und  $R^{45}$  genannten Bedeutungen hat,  $R^{46}$  und  $R^{47}$  Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor, oder eine Sulfonsäuregruppe bedeuten oder  $R^{46}$  mit  $R^{47}$  zusammen einen ankondensierten Phenylring bilden,

- 5  $R^{48}$ ,  $R^{49}$ ,  $R^{51}$  und  $R^{52}$  jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, bedeuten und  $R^{50}$  Wasserstoff oder Halogen, vorzugsweise Chlor, ist.

Weiterhin geeignet sind Phosphonium- und Thionium-Kationen der Formeln

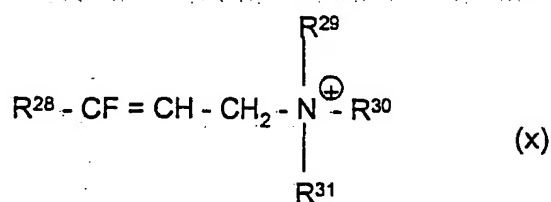
- 10 (t) und (u)



worin  $R_{53}$  bis  $R_{59}$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Hydroxyalkyl,  $(C_1-C_8)$ Alkyl- $(C_6-C_{10})$ aryl, z.B. Benzyl, Alkylheteroaryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, Heteroaryl, z.B. Pyridinyl, sind.

- 15

Besonders bevorzugt sind fluorierte Ammoniumionen der Formel (x)



worin

- $R^{28}$  perfluoriertes Alkyl mit 5 bis 11 C-Atomen,  
 20  $R^{29}$ ,  $R^{30}$  und  $R^{31}$  gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen, bedeuten.

- Die ein niedermolekulares organisches Kation enthaltenden Struktursilikate können hergestellt werden, indem man ein oder mehrere natürliche oder synthetische  
 25 Struktursilikate mit einem das niedermolekulare organische Kation enthaltenden Salz, z.B. das entsprechende Chlorid, Bromid, Iodid, Methylsulfat, in wäßriger

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Suspension, zweckmäßig bei einem pH-Wert zwischen 0 und 14, vorzugsweise zwischen 1 und 13, zweckmäßig bei einer Temperatur von 0 bis 160°C, vorzugsweise von 5 bis 140°C, zweckmäßig bei einem Druck von 1 bis 20 bar, für 5 Minuten bis 48 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 24 Stunden, in einem molaren Verhältnis organisches Kation : Silikat von 1:100 bis 10:1, vorzugsweise von 1:20 bis 3:1, zusammengibt. Es ist vorteilhaft, das Struktursilikat zwischen ½ und 48 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 24 Stunden, z.B. bei einer Temperatur von 5 bis 100°C, in Wasser vorzudispersieren. Es ist weiterhin vorteilhaft, das Salz des organischen Kations und/oder die wässrige Suspension des/der Struktursilikate(s) vor der Umsetzung in wäßrigem Medium auf einen pH zwischen 1 und 12, vorzugsweise 5 und 10 einzustellen.

Ein salzartiges Struktursilikat, worin das Silikat Hectorit, Beidellit, Illit, Muskovit, Xantophyllit, Margarit, Sepiolith, Saponit, Glimmer, Feldspat, Nontronit, Montmorillonit, Smectit, Bentonit, Faujasit, Zeolith A, X oder Y, Permutit, Sasil oder eine Kombination davon; und das Kation ein Ion der vorstehend beschriebenen Formel (x) ist, ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Herstellung dieser neuen Verbindungen kann wie vorstehend beschrieben erfolgen. Diese Verbindungen können überraschenderweise im eingesetzten Medium einen Charge Assistant Effect zeigen, insbesondere eine unterstützende Anti-Offset-Wirkung erreichen (bessere Ablösung des Toners von beweglichen Teilen der Druckmechanik, die mit dem Toner in Berührung kommen, z.B. Photoleiter, Umlenkrollen).

Die erfindungsgemäß verwendeten Salze ionischer Struktursilikate können genau auf das jeweilige Harz/Toner-System abgestimmt werden. Ein weiterer technischer Vorteil dieser Verbindungen liegt darin, daß sie sich gegenüber den unterschiedlichen Bindemittelsystemen inert verhalten und somit vielfältig einsetzbar sind, wobei von besonderer Bedeutung ist, daß sie nicht in der Polymermatrix gelöst sind, sondern als kleine, feinstverteilte Festkörper vorliegen. Ferner zeigen sie hohe und meist konstante Ladungssteuereigenschaften sowie gute Thermostabilitäten. Weiterhin sind die erfindungsgemäß eingesetzten Struktursilikate rieselfähig und besitzen eine gute Dispergierbarkeit.

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Dispergierung bedeutet die Verteilung eines Stoffes in einem anderen, im Sinne der Erfindung die Verteilung eines Ladungssteuermittels im Tonerbindemittel, Pulverlackbindemittel oder Elektretmaterial.

- Es ist bekannt, daß kristalline Stoffe in ihrer gröbsten Form als Agglomerate vorliegen. Um eine homogene Verteilung im Bindemittel zu erreichen, müssen diese durch den Dispergiervorgang in kleinere Aggregate oder idealerweise in Primärteilchen zerteilt werden. Die Ladungssteuermittel-Partikel, die nach der Dispergierung im Bindemittel vorliegen, sollten kleiner als  $1\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner als  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ , sein, wobei eine enge Teilchengrößen-Verteilung von Vorteil ist.
- Für die Teilchengröße, definiert durch den  $d_{50}$ -Wert, finden sich stoffabhängig optimale Wirkbereiche. So sind beispielsweise grobe Teilchen ( $1\text{ mm}$ ) zum Teil gar nicht oder nur mit einem erheblichen Zeit- und Energieaufwand dispergierbar, während sehr feine Teilchen im Submicron-Bereich ein erhöhtes sicherheitstechnisches Risiko, wie die Möglichkeit der Staubexplosion, bergen.

15

Die Teilchengröße und Form wird entweder durch die Synthese und/oder Nachbehandlung eingestellt und modifiziert. Häufig wird die geforderte Eigenschaft erst durch gezielte Nachbehandlung wie Mahlung und/oder Trocknung möglich. Hierzu bieten sich verschiedene Mahltechniken an. Vorteilhaft sind beispielsweise Luftstrahlmühlen, Schneidmühlen, Hammermühlen, Perlmühlen sowie Prallmühlen.

20

- Typischerweise handelt es sich bei den in der vorliegenden Erfindung erwähnten Bindemittelsystemen um hydrophobe Materialien. Hohe Wassergehalte des Ladungssteuermittels können entweder einer Benetzung entgegenstehen oder aber eine Dispergierung begünstigen (Flushen). Daher ist der praktikable Feuchtegehalt stoffspezifisch.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch folgende chemisch/physikalische Eigenschaften gekennzeichnet:

- Der Wassergehalt, nach der Karl-Fischer Methode bestimmt, liegt zwischen  $0,001\text{ }\%$  und  $30\text{ }\%$ , bevorzugt zwischen  $0,01\text{ }\%$  und  $25\text{ }\%$  und besonders bevorzugt zwischen  $0,1\text{ }\%$  und  $15\text{ }\%$ , wobei das Wasser adsorbiert und/oder gebunden sein kann, und sich dessen Anteil durch Temperatureinwirkung bis  $200^{\circ}\text{C}$  und Vakuum bis  $10^{-8}$  Torr oder

30

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

durch Wasserzugabe oder Lagerung unter definierten Luftfeuchtebedingungen einstellen läßt.

- Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen, die ein oder mehrere vorstehend definierte organische Kationen enthalten, nach 48 h Lagerung bei 90 % rel. Luftfeuchte und 25°C in einem Klimaprüfschrank keinen sonderlich erhöhten H<sub>2</sub>O-Gehalt (Karl-Fischer Methode), während die analogen Struktursilikate mit Metallkationen deutlich höhere H<sub>2</sub>O-Gehalte aufweisen, teilweise ein Vielfaches gegenüber den vor der Klimalagerung.

- 10 Die Teilchengröße, mittels lichtmikroskopischer Auswertung oder Laserlichtbeugung bestimmt, und definiert durch den d<sub>50</sub>-Wert, liegt zwischen 0,01 µm und 1000 µm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 400 µm. Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch die Mahlung eine enge Teilchengröße resultiert. Bevorzugt ist ein Bereich Δ (d<sub>95</sub>-d<sub>50</sub>) von kleiner als 500 µm, insbesondere kleiner als 400 µm.

Die Leitfähigkeit der 5 %igen wässrigen Dispersion liegt zwischen 0,001 und 2000 mS, vorzugsweise zwischen 0,01 und 100 mS. Die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten sowohl kristalline als auch amorphe Anteile.

- 20 Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen, eingearbeitet in ein Tonerbindemittel, zeigen in einer thermischen Gradientenprüfung (Kofler-Test) eine Temperaturstabilität bis 200°C (keine Verfärbung).

Bei der elektrokinetischen Oberflächenpotentialbestimmung mittels SCD (streaming current detection) zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen mit vorstehend

- 25 definierten organischen Kationen überraschenderweise deutlich niedrigere Oberflächenpotentiale (positives oder negatives Vorzeichen) als die entsprechenden Struktursilikate mit Metallkationen. Bei der Titration dieser Verbindungen mit entsprechenden oberflächenaktiven Reagenzien bis zum Nullpunkt des Oberflächenpotentials (SCD-Verfolgung der Titration) ist bei den Verbindungen mit Metallkationen deutlich mehr oberflächenaktives Reagenz nötig als bei den entsprechenden Struktursilikaten mit organischen Kationen. Dies weist auf eine hohe Stabilität der Salzbindung zwischen Struktursilikat und organischem Kation hin.

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Die erfindungsgemäß eingesetzten Salze ionischer Struktursilikate können auch mit weiteren positiv oder negativ steuernden Ladungssteuermitteln kombiniert werden, um gute anwendungstechnische Aufladbarkeiten zu erzielen, wobei die Gesamtkonzentration der Ladungssteuermittel zweckmäßig zwischen 0,01 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Entwicklers, Pulvers oder Pulverlacks.

Als weitere Ladungssteuermittel kommen beispielsweise in Betracht:

- 10 Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen, Iminiumverbindungen; fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate, Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene, ringförmig verknüpfte Oligosaccharide
- 15 (Cyclodextrine) und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate, Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs); Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen, insbesondere Salicylat-Metall-Komplexe und Salicylat-Nichtmetallkomplexe, Hydroxycarbonsäure-Metall-Komplexe und Hydroxycarbonsäure-Nichtmetallkomplexe, Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine, die im Colour
- 20 Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind.

Besonders bevorzugt sind die nachfolgend genannten Ladungssteuermittel, die einzeln oder in Kombination miteinander mit den Salzen der ionischen Struktursilikate kombiniert werden können:

- 25 Triphenylmethane, wie z.B. beschrieben in US-A-5 051 585; Ammonium- und Immoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 015 676; Fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 069 994; biskationische Säureamide, wie z.B. beschrieben in WO 91/10172; Diallylammoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in
- 30 DE-A-4 142 541, DE-A-4 029 652 oder DE-A-4 103 610; Arylsulfid-Derivate, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 031 705;



WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Phenolderivate, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 258 651; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 021 473 und US-A-5 147 748;

Calix(n)arene, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 385 580;

- 5 Benzimidazolone, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 347 695;

Ringförmig verknüpfte Oligosaccharide, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 418 842;

Polyestersalze, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 332 170;

Cyclooligosaccharid-Verbindungen, wie z.B. beschrieben in DE-A-197 11 260;

Inter-Polyelektrolyt-Komplexe, wie z.B. beschrieben in DE-A-197 32 995.

- 10 Weiterhin geeignet, insbesondere für Flüssigtoner, sind oberflächenaktive, ionische Verbindungen und sogenannte Metallseifen.

Besonders geeignet sind alkylierte Arylsulfonate, wie Bariumpetronate,

Calciumpetronate, Bariumdinonylnaphthalensulfonate (basisch und neutral),

- 15 Calciumdinonylsulfonat oder Dodecylbenzolsulfonsäure-Na-salz und Polyisobutylen succinimide (Chevrons Oloa 1200).

Weiterhin geeignet sind Soyalecithin und N-Vinylpyrrolidon-Polymere.

Weiterhin geeignet sind Natriumsalze von phosphatierten Mono- und Diglyceriden mit gesättigten und ungesättigten Substituenten, AB- Diblockcopolymere von A:

- 20 Polymere von 2-(N;N)di-methylaminoethyl-methacrylat quaternisiert mit Methyl-p-toluolsulfonat, und B: Poly-2-ethylhexylmethacrylat.

Weiterhin geeignet, insbesondere in Flüssigtonern, sind di- und trivalente

Carboxylate, insbesondere Aluminium-tristearat, Bariumstearat, Chromstearat,

Magnesiumoktoat, Calciumstearat, Eisennaphthalat und Zinknaphthalat.

- 25 Weiterhin sind geeignet chelatisierende Ladungssteuermittel (EP 0 636 945 A1), metallische (ionische) Verbindungen (EP 0 778 501 A1), Phosphat-Metallsalze, wie in JA 9 (1997)-106107 beschrieben. Weiterhin geeignet sind Azine der folgenden Color-Index-Nummern: C.I. Solvent Black 5, 5:1, 5:2, 7, 31 und 50; C.I. Pigment Black 1, C.I. Basic Red 2 und C.I. Basic Black 1 und 2.

30

Die erfindungsgemäß verwendeten Struktursilikate werden einzeln oder in

Kombination miteinander oder mit weiteren, vorstehend genannten

Ladungssteuermitteln, in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

- von 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, in das Bindemittel des jeweiligen Toners, Entwicklers, Lacks, Pulverlacks, Elektretmaterials oder des elektrostatisch zu trennenden Polymers homogen, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, Perlmahlen oder mit
- 5 Ultraturrax (Schnellrührer) eingearbeitet. Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Lösungen, Preßkuchen, Masterbatches, Präparationen, angeteigte Pasten, als auf geeignete Träger, wie z.B. Kieselgel bzw. mit solchen Trägern vermischt,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ruß, aus wäßriger oder nicht-wäßriger Lösung aufgezugene Verbindungen
- 10 oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel zugegeben werden, d.h. im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation.
- 15 Um elektrophotographische Bunttoner herzustellen, werden Farbmittel wie organische Buntpigmente, anorganische Pigmente oder Farbstoffe, zugesetzt. Die organischen Buntpigmente können aus der Gruppe der Azopigmente oder polycyclischen Pigmente oder Mischkristalle (solid solutions) solcher Pigmente sein.
- 20 Bevorzugte Blau- und/oder Grünpigmente sind Kupferphthalocyanine, wie C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, P. Blue 16 (metallfreies Phthalocyanin), oder Phthalocyanine mit Aluminium, Nickel, Eisen oder Vanadium als Zentralatom, weiterhin Triarylcarboniumpigmente, wie Pigment Blue 1, 2, 9, 10, 14, 62, 68, Pigment Green 1, 4, 7, 45; Orange-Pigmente, wie z.B. P.O. 5, 62, 36, 34,
- 25 13, 43, 71; Gelbpigmente, wie z.B. P.Y. 12, 13, 17, 83, 93, 122, 155, 180, 174, 185, 97, Rot-Pigmente, wie z.B. P.R. 48, 57, 122, 146, 149, 184, 186, 202, 207, 209, 254, 255, 269, 270, 272, Violett-Pigmente wie P.V. 1, 19, Ruß, Eisen/Mangan-Oxide; weiterhin Mischkristalle aus C.I. Pigment Violett 19 und C.I. Pigment Red 122. Die Mischungen können in Form der Pulver, durch Mischen von Preßkuchen,
- 30 sprühgetrockneten Preßkuchen, Masterbatches sowie durch Dispergieren (Extrusion, Kneten, Walzenstuhlverfahren, Perlmühlen, Ultraturrax) in Gegenwart eines Trägermaterials in fester oder flüssiger Form (Tinten auf wäßriger und nicht-wäßriger Basis) sowie durch Flushen in Gegenwart eines Trägermaterials hergestellt werden.

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Wird das Farbmittel mit hohen Wasser- oder Lösemittelanteilen eingesetzt (> 5 %), so kann das Mischen auch in Gegenwart erhöhter Temperaturen und durch Vakuum unterstützt ablaufen. Der Flushvorgang kann in Gegenwart oder Abwesenheit von organischen Lösemitteln und von Wachsen ablaufen.

5

Insbesondere zur Steigerung der Brillanz, aber auch zur Nuancierung des Farbtones bieten sich Mischungen mit organischen Farbstoffen an. Als solche sind bevorzugt zu nennen:

wasserlösliche Farbstoffe, wie z.B. Direct, Reactive und Acid Dyes, sowie

10 lösemittellösliche Farbstoffe, wie z.B. Solvent Dyes, Disperse Dyes und Vat Dyes.

Als Beispiele seien genannt: C.I. Reactive Yellow 37, Acid Yellow 23, Reactive Red 23, 180, Acid Red 52, Reactive Blue 19, 21, Acid Blue 9, Direct Blue 199, Solvent Yellow 14, 16, 25, 56, 62, 64, 79, 81, 82, 83, 83:1, 93, 98, 133, 162, 174, Solvent Red 8, 19, 24, 49, 89, 90, 91, 92, 109, 118, 119, 122, 124, 127, 135, 160, 195, 212, 15 215, Solvent Blue 44, 45, Solvent Orange 41, 60, 63, Disperse Yellow 64, Vat Red 41, Solvent Black 45, 27.

Auch können Farbstoffe und Pigmente mit fluoreszierenden Eigenschaften, wie

®Luminole (Riedel-de Haen) eingesetzt werden, beispielsweise um fälschungssichere Toner herzustellen.

20

Anorganische Pigmente, wie beispielsweise  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{BaSO}_4$ , dienen in Mischungen zur Aufhellung. Weiterhin sind Mischungen mit Effekt-Pigmenten, wie beispielsweise Perlglanz-Pigmenten,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmenten (®Palliochrome) sowie Pigmenten auf Basis cholestischer Polymere, die in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel

25 unterschiedliche Farbeindrücke ergeben, geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein elektrophotographischer Toner,

Pulver oder Pulverlack, enthaltend 30 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 99,5 Gew.-%, eines üblichen Bindemittels, beispielsweise ein Styrol-, Styrolacrylat-,

30 Styrolbutadien-, Acrylat-, Urethan-, Acryl-, Polyester- oder Epoxidharz oder eine

Kombination der letzten beiden, 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines Salzes ionischer Struktursilikate und gegebenenfalls 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

0,05 bis 20 Gew.-%, eines Farbmittels, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks.

Ferner können die erfindungsgemäß beschriebenen Verbindungen auf „Free-Flow

- 5 Agents“ als zusätzliches Ladungssteuerelement in suspendierter Form oder in trockener Abmischung aufgebracht werden. Die erfindungsgemäß beschriebenen Verbindungen können auch für ein „Carrier-Coating“ eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozent

- 10 Gewichtsprozent.

#### Herstellungsbeispiel 1

10 g Bentonit (pH 7-12) werden in 300 ml deionisiertem Wasser 16 Stunden bei 20°C mittels Rühren dispergiert. Dann wird die Suspension mittels verdünnter

- 15 Schwefelsäure auf einen pH-Wert zwischen 1,5 und 8 eingestellt und danach 5,3 g einer 77 %igen wässrigen Distearyltrimethylammoniumchlorid-Lösung (DSDMAC) zur Bentonit-Suspension zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 60°C 4 Stunden nachgerührt, abgesaugt, mehrmals mit deionisiertem Wasser nachgewaschen und anschließend bei 60°C im Vakuum getrocknet.

- 20 Charakterisierung:

Weißes bis hellgraues Pulver

DTA: keine Zersetzung bis 190°C

pH: 8,4

Leitfähigkeit: 0,062 mS/cm

- 25 Restfeuchte: 1,4 % (Karl-Fischer-Titration)

$\tan \delta$  (1 kHz): 0,78

$\Omega \cdot \text{cm}$ :  $5 \cdot 10^8$

Kristallinität: > 70 % (Röntgenbeugung); zahlreiche Reflexionspeaks zwischen 2 Theta 5 und 55° (Hauptpeaks: 3,5°, 6,6°, 19,8°, 23,7°, 24,4°, 27,7°, 35,0°, 38,3°, 54,0°).

- 30 Löslichkeiten: unlöslich in Wasser, Ethanol, Aceton, n-Hexan (< 10 mg/l).

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

## Herstellungsbeispiel 2

10 g eines Magnesiumhydrosilikats (Optigel SH, "Hectorit") werden in 400 ml deionisiertem Wasser 2 h bei Raumtemperatur dispergiert.

Dann werden 6,0 g eines 80 %igen wässrigen Distearylmethylbenzyl-/

- 5 Distearyldimethyl-ammoniumchlorid-Gemisches (DSMB/DSDMAC) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 80-100°C 30 min gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet.

## 10 Herstellungsbeispiele 3 bis 28

| Nr. | Herstellung nach Bsp. | verwendetes Struktursilikat | organisches Kation  |
|-----|-----------------------|-----------------------------|---|
| 3   | 2                     | Hectorit                    | fluoriertes Quat  |
| 4   | 1                     | Montmorillonit              | fluoriertes Quat  |
| 5   | 1                     | saures Bentonit             | DSMB/DSDMAC   |
| 6   | 1                     | saures Bentonit             | fluoriertes Quat  |
| 7   | 1                     | Magnesiumhydrosilikat       | protoniertes prim. Amin (C <sub>16/18</sub> )   |
| 8   | 1                     | Magnesiumhydrosilikat       | protoniertes primäres Amin (C <sub>8</sub> )  |
| 9   | 1                     | alkalisches Bentonit        | Cetyltrimethylammonium  |
| 10  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Cocosalkyldimethylbenzyl-ammonium   |
| 11  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Didecyldimethylammonium   |
| 12  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Diocetyltrimethylammonium   |
| 13  | 1                     | alkalisches Bentonit        | fluoriertes Quat  |
| 14  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Triphenylmethankation   |
| 15  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Diallyldimethylammonium   |
| 16  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Tetrapropylammonium   |
| 17  | 1                     | alkalisches Bentonit        | (R) <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub><br>R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>11-21</sub> CH <sub>3</sub> |
| 18  | 1                     | alkalisches Bentonit        | C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> -Alkyldimethylbetain   |
| 19  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Sulfinato-Sulfobetain   |
| 20  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Trimethyltriazacyclononanium  |
| 21  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Zn-Salicylat 1:1-Komplex  |
| 22  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Cetylpyridinium   |
| 23  | 1                     | wässriges Bentonit          | Distearyldimethylammonium   |
| 24  | 1                     | Kaolinit                    | Distearyldimethylammonium   |



WO 01/40878

PCT/EP00/11217

| Nr. | Herstellung nach Bsp. | verwendetes Struktursilikat | organisches Kation                                       |
|-----|-----------------------|-----------------------------|--|
| 25  | 1                     | Magnesiumhydrosilikat       | Distearyldimethylammonium                                |
| 26  | 1                     | alkalisches Bentonit        | Methylenblau   |
| 27  | 1                     | dto.                        | 1-Methyl-1-stearyl-amidoethyl-2-stearyl-imidazolinium    |
| 28  | 1                     | dto.                        | Methyl-bis(stearyl-amidoethyl)-poly(ethylenoxid)ammonium |

fluor. Quat:  $R - CF = CH - CH_2 - N^+Et_2Me$

$R = C_5F_{11}$  bis  $C_{11}F_{23}$

#### 5 Charakterisierung Herstellungsbeispiel 11:

weißes bis hellgraues Pulver

DTA: keine Zersetzung bis 200 °C

pH: 8,7

10 Leitfähigkeit: 0,09 mS/cm

Restfeuchte: 1,0 % (Karl Fischer-Titration)

SCD:  $U = -150$  mV (10 ml 0,5 % Suspension); Titration bis

$U = 0$  mV mit 0,1 ml  $10^{-3}$  m Polydadmec-Lösung,

$\tan \delta$  (1 kHz): 2,7

15  $\Omega$  cm:  $6 \cdot 10^7$

Kristallinität: > 70 % (Röntgenbeugung); zahlreiche Reflexionspeaks

zwischen 2 Theta 5 und 55 ° (Hauptpeaks: 4,9°; 9,7°; 19,8°;

23,6°; 24,9°; 29,9°; 35,0°; 45,3°; 54,0°)

Teilchengrößenverteilung:  $d_{50} = 26$  µm,  $d_{95} = 213$  µm (Laserlichtbeugung)

20 BET: 23,4 m²/g

Löslichkeiten: unlöslich in Wasser, Ethanol, Aceton, n-Hexan (< 10 mg/l).

#### Charakterisierung Herstellungsbeispiel 13:

25 weißes bis hellgraues Pulver

DTA: keine Zersetzung bis 250 °C

pH: 5,0

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

- Leitfähigkeit: 0,20 mS/cm
- Restfeuchte: 1,6 % (Karl Fischer-Titration)
- SCD: U = -210 mV (10 ml 0,5 % Suspension); Titration bis  
U = 0 mit 0,22 ml  $10^{-3}$  m Polydadmac-Lösung,
- 5 tan  $\delta$  (1 kHz): 1,3
- $\Omega$  cm:  $6 \cdot 10^8$
- Kristallinität: > 70 % (Röntgenbeugung); zahlreiche Reflexionspeaks  
zwischen 2 Theta 5 und 55 ° (Hauptpeaks: 6,0°; 18,3°; 19,8°;  
24,5°; 30,7°; 34,9°; 38,3°; 43,4°; 54,0°)
- 10 Teilchengrößenverteilung:  $d_{50} = 90 \mu\text{m}$ ,  $d_{95} = 390 \mu\text{m}$  (Laserlichtbeugung)
- BET: 17,8 m<sup>2</sup>/g
- Löslichkeiten: unlöslich in Wasser, Ethanol, Aceton, n-Hexan (< 10 mg/l).

#### Anwendungsbeispiele

15

##### Anwendungsbeispiel 1

1 Teil der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 wird mittels eines Kneters innerhalb von 30 Min. in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Acrylat-Copolymer 60:40

®Dialec S 309) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-

20

Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25  $\mu\text{m}$ ) wird mit einem Carrier aktiviert, der aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymer (90:10) beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200  $\mu\text{m}$  besteht.

25

##### Anwendungsbeispiel 2

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, wobei, anstelle des Styrol-Acrylat-Copolymers ein Polyesterharz auf Bisphenol-A-Basis (®Almacryl T 500) und als Carrier mit Silikon beschichtete Ferrit-Teilchen der Größe 50 - 200  $\mu\text{m}$  verwendet werden.

30

Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 45  $\mu\text{m}$  wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei ca.

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

50 %iger relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

| Aktivierdauer | Anwendungsbeispiel                  |     |
|---------------|-------------------------------------|-----|
|               | 2                                   | 1   |
|               | , Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ] |     |
| 5 Min.        | -22                                 | -20 |
| 10 Min.       | -18                                 | -21 |
| 30 Min.       | -13                                 | -18 |
| 2 Std.        | -11                                 | -9  |

5

Anwendungsbeispiele 3 bis 37:

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 oder 2 verfahren, wobei anstelle der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 die unten aufgeführten Verbindungen eingesetzt werden.



WO 01/40878

PCT/EP00/11217

| Bsp. | eingesetzte<br>Verbindung              | eingearbeitet gemäß<br>Anwendungsbsp. | q/m [ $\mu\text{C/g}$ ] |         |         |        |         |
|------|--|---------------------------------------|-------------------------|---------|---------|--------|---------|
|      |  |                                       | 5 Min.                  | 10 Min. | 30 Min. | 2 Std. | 24 Std. |
| 3    | Magnesiumhydroxylsilikat (@Optigel SH) | 1                                     | -6                      | -6      | -8      | -8     |         |
| 4    | säures Bentonit                        | 2                                     | -9                      | -8      | -5      | -4     | -3      |
| 5    | säures Bentonit                        | 1                                     | -4                      | -7      | -10     | -9     | -12     |
| 6    | Montmorillonit K 10                    | 2                                     | -8                      | -6      | -4      | -1     |         |
| 7    | Montmorillonit K 10                    | 1                                     | -4                      | -6      | -7      | -6     | -6      |
| 8    | Optigel WM                             | 1                                     | -1                      | -2      | -2      | -3     |         |
| 9    | Kaolinit                               | 1                                     | $\pm 0$                 | -1      | -1      | -2     |         |
| 10   | alkalisches Bentonit                   | 1                                     | -7                      | -10     | -10     | -19    |         |
| 11   | Herstellungsbeispiel 2                 | 1                                     | +4                      | +7      | +12     | +18    | +21     |
| 12   | Herstellungsbeispiel 3                 | 1                                     | +2                      | +7      | +13     | +14    | +16     |
| 13   | Herstellungsbeispiel 3                 | 2                                     | +3                      | +4      | +3      | +2     | +1      |
| 14   | Herstellungsbeispiel 4                 | 1                                     | +1                      | +3      | +8      | +9     | +10     |
| 15   | Herstellungsbeispiel 5                 | 1                                     | +1                      | +5      | +10     | +17    | +21     |
| 16   | Herstellungsbeispiel 6                 | 1                                     | +2                      | +6      | +10     | +12    | +10     |
| 17   | Hectorit + DSDMAC                      | 1                                     | +3                      | +6      | +10     | +15    | +19     |
| 18   | Herstellungsbeispiel 9                 | 1                                     | -13                     | -14     | -16     | -13    |         |
| 19   | Herstellungsbeispiel 10                | 1                                     | -15                     | -16     | -16     | -13    |         |
| 20   | Herstellungsbeispiel 11                | 1                                     | -18                     | -20     | -18     | -14    |         |

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

|    |                         |   |     |         |         |     |     |
|----|-------------------------|---|-----|---------|---------|-----|-----|
| 21 | Herstellungsbeispiel 12 | 1 | -13 | -14     | -14     | -12 |     |
| 22 | Herstellungsbeispiel 13 | 1 | -20 | -21     | -19     | -15 |     |
| 23 | Herstellungsbeispiel 14 | 1 | -11 | -13     | -13     | -10 |     |
| 24 | Herstellungsbeispiel 15 | 1 | -5  | -6      | -6      | -4  |     |
| 25 | Herstellungsbeispiel 16 | 1 | -17 | -16     | -14     | -9  |     |
| 26 | Herstellungsbeispiel 17 | 1 | -17 | -18     | -16     | -10 |     |
| 27 | Herstellungsbeispiel 18 | 1 | -16 | -16     | -17     | -13 |     |
| 28 | Herstellungsbeispiel 19 | 1 | -13 | 16      | -19     | -16 |     |
| 29 | Herstellungsbeispiel 20 | 1 | -7  | -8      | -9      | -8  |     |
| 30 | Herstellungsbeispiel 21 | 1 | -14 | -16     | -16     | -14 |     |
| 31 | Herstellungsbeispiel 22 | 1 | -13 | -17     | -18     | -15 |     |
| 32 | Herstellungsbeispiel 23 | 1 | -2  | -2      | -2      | -2  |     |
| 33 | Herstellungsbeispiel 24 | 1 | -1  | $\pm 0$ | $\pm 0$ | +2  |     |
| 34 | Herstellungsbeispiel 25 | 1 | +3  | +6      | +10     | +15 | +20 |
| 35 | Herstellungsbeispiel 26 | 1 | -13 | -14     | -14     | -13 |     |
| 36 | Herstellungsbeispiel 27 | 1 | -15 | -16     | -17     | -17 |     |
| 37 | Herstellungsbeispiel 28 | 1 | -16 | -18     | -19     | -19 |     |

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

## Anwendungsbeispiele 38 bis 40

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, wobei anstelle von 1 Teil jeweils 0,5, 2 oder 3 Teile der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 eingesetzt werden.

## 5 Anwendungsbeispiele 41 und 42

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 2 verfahren, wobei anstelle von 1 Teil 2 bzw. 3 Teile der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 eingesetzt werden.

| Bsp.<br>Nr. | Teile | q/m [ $\mu\text{C/g}$ ] |         |         |        |         |
|-------------|-------|-------------------------|---------|---------|--------|---------|
|             |       | 5 Min.                  | 10 Min. | 30 Min. | 2 Std. | 24 Std. |
| 38          | 0,5   | - 17                    | - 19    | - 15    | - 6    |         |
| 39          | 2     | - 32                    | - 30    | - 21    | - 6    |         |
| 40          | 3     | - 36                    | - 31    | - 23    | - 14   |         |
| 41          | 2     | - 28                    | - 25    | - 23    | - 21   | - 19    |
| 42          | 3     | - 32                    | - 26    | - 24    | - 23   | - 21    |

10

## Anwendungsbeispiele 43 und 44

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, wobei zu dem einen Teil der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 noch 1 bzw. 5 Teile eines Farbmittels mit elektrostatisch positivem Eigeneffekt (C.I. Solvent Blue 125, siehe Vergleichsbeispiel

## 15 A)-eingearbeitet werden.

| Nr. | Teile<br>Farbmittel | q/m [ $\mu\text{C/g}$ ] |         |         |        |         |
|-----|---------------------|-------------------------|---------|---------|--------|---------|
|     |                     | 5 Min.                  | 10 Min. | 30 Min. | 2 Std. | 24 Std. |
| 43  | 1                   | - 17                    | - 15    | - 11    | - 7    | - 5     |
| 44  | 5                   | - 5                     | - 4     | - 3     | - 4    | - 3     |

## Anwendungsbeispiele 45 bis 53

## 20 Es wird wie in den Anwendungsbeispielen 1, 38 und 39 verfahren, wobei zusätzlich noch 5 Teile eines organischen Pigments (Ruß ®Mogul L, Cabot;®Toner Magenta

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

EO2, Clariant (C.I. P. Red 122); ®Toner Yellow HG, Clariant (C.I. P. Yellow 180)) eingearbeitet werden.

| Nr. | Teile Verbindung<br>Herstellungsbsp. 1 | organisches<br>Pigment | q/m [ $\mu\text{C/g}$ ] |         |         |        |         |
|-----|--|------------------------|-------------------------|---------|---------|--------|---------|
|     |  |                        | 5 Min.                  | 10 Min. | 30 Min. | 2 Std. | 24 Std. |
| 45  | 0,5                                    | Toner Magenta EO2      | - 16                    | - 14    | - 10    | - 8    | - 5     |
| 46  | 1                                      | Toner Magenta EO2      | - 21                    | - 17    | - 14    | - 10   | - 3     |
| 47  | 2                                      | Toner Magenta EO2      | - 22                    | - 21    | - 16    | - 7    | - 5     |
| 48  | 0,5                                    | Toner Yellow HG        | - 21                    | - 21    | - 19    | - 13   | - 8     |
| 49  | 1                                      | Toner Yellow HG        | - 24                    | - 24    | - 21    | - 11   | - 6     |
| 50  | 2                                      | Toner Yellow HG        | - 29                    | - 26    | - 22    | - 13   | - 8     |
| 51  | 0,5                                    | Ruß                    | - 15                    | - 15    | - 12    | - 8    | - 6     |
| 52  | 1                                      | Ruß                    | - 20                    | - 18    | - 15    | - 13   | - 9     |
| 53  | 2                                      | Ruß                    | - 22                    | - 20    | - 16    | - 12   | - 8     |

5

Vergleichsbeispiel A:

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 43 verfahren, wobei 1 Teil C.I. Solvent Blue 125, aber kein erfindungsgemäßes Ladungssteuermittel eingearbeitet wird.

10

| Aktivierdauer | Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ] |
|---------------|-----------------------------------|
| 5 Min         | $\pm 0$                           |
| 10 Min        | + 1                               |
| 30 Min        | + 3                               |
| 120 Min       | + 10                              |
| 24 Std.       | + 29                              |

Der ausgeprägte positive triboelektrische Eigeneffekt des blauen Farbmittels ist deutlich erkennbar.

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

## Anwendungsbeispiel 54

- 1 Teil der Verbindung aus dem Anwendungsbeispiel 1 wurde in 99 Teile eines Pulverlackbindemittels (<sup>®</sup>Crylcoat 430) homogen eingearbeitet, wie bei den oben erwähnten Anwendungsbeispielen beschrieben. Die Triboversprühung der
- 5 Pulver(lacke) wurde mit einem Sprühgerät <sup>®</sup>TriboStar der Firma Intec (Dortmund), mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange bei maximalem Pulverdurchsatz mit einem Sprühdruck von 3 und 5 bar durchgeführt. Die aus der elektrostatischen Ladung von Pulverlack oder Pulver sich ergebende Stromstärke wurde in  $\mu\text{A}$  angezeigt. Die Abscheidequote wurde anschließend in % durch eine
- 10 Differenzwiegung aus versprühtem und abgeschiedenem Pulverlack bestimmt.

| Druck [bar] | Strom [ $\mu\text{A}$ ] | Abscheidequote [%] |
|-------------|-------------------------|--------------------|
| 3           | 3,9                     | 40                 |
| 5           | 5,3                     | 48                 |

WO 01/40878

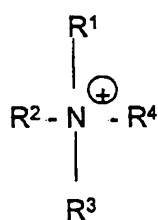
PCT/EP00/11217

## Patentansprüche

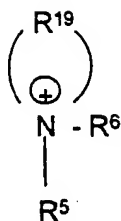
- 1) Verwendung von salzartigen Struktursilikaten, worin das Kation  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  
ein Alkali-, Erdalkali-, Erdmetall- oder ein Übergangsmetall-Ion oder ein  
5 niedermolekulares organisches Kation oder eine Kombination davon ist, und das  
Anion ein Insel-, Ring-, Gruppen-, Ketten-, Bänder-, Schicht- oder Gerüstsilikat oder  
eine Kombination davon ist, als Ladungssteuermittel in elektrophotographischen  
Tonern und Entwicklern, in Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen  
Trennverfahren.
- 10 2) Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silikat ein  
Anion aus der Gruppe Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Kaolinit, Serpentin, Talk,  
Pyrophyllit, Glimmer, Phlogopit, Biotit, Muscovit, Paragonit, Vermiculit, Beidellit,  
Xantophyllit, Margarit, Feldspat, Zeolith, Wollastonit, Aktinolith, Amosit, Krokydolith,  
15 Sillimanit, Nontronit, Smectit, Sepiolith, Saponit, Faujasith, Permutit und Sasil ist.
- 3) Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das  
Kation,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$ ,  
 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  
20  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  ist.
- 4) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass das niedermolekulare organische Kation ein substituiertes  
Ammonium-, Phosphonium-, Thionium-, Triphenylcarbonium-Ion oder ein  
25 kationischer Metallkomplex ist.
- 5) Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das  
Ammoniumion eine der Formeln (a) - (j) hat,

WO 01/40878

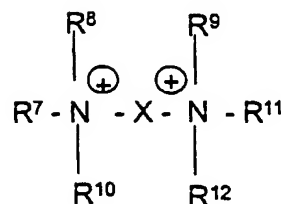
PCT/EP00/11217



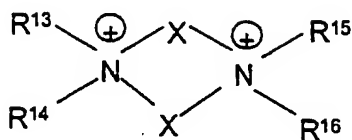
(a)



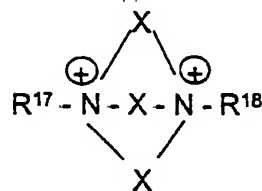
(b)



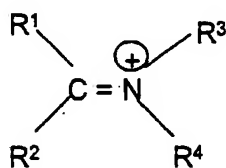
(c)



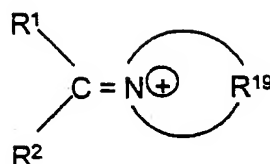
(d)



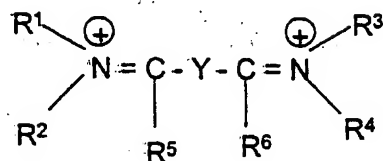
(e)



(f)

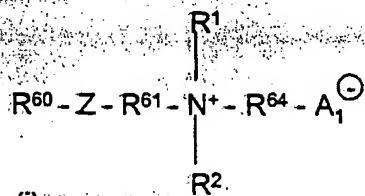


(g)

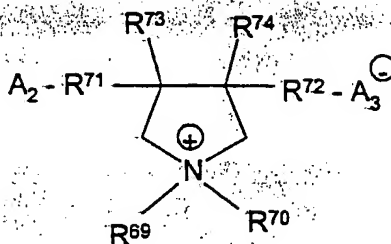


(h)

5



(i)



(j)

worin

- 10  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^{18}$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, CN,  $(\text{CH}_2)_{1-18}\text{-CN}$ , Halogen, verzweigtes oder unverzweigtes  $\text{C}_1\text{-C}_{32}$ -Alkyl, ein- oder mehrfach

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

ungesättigtes C<sub>2</sub>-C<sub>32</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Aminoalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Trialkylammonium-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-alkyl;

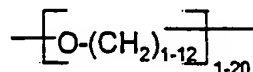
(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)O-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)O-aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-

5 Alkylen-(C=O)NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-(C=O)NH-aryl,

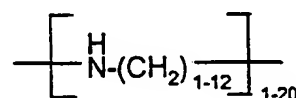
(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)Alkylen-O(CO)-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-O(CO)-aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)Alkylen-NH(C=O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylen-NHCO-aryl;

wobei in die Säureester- oder Säureamidbindungen

10



oder



eingeschoben sein kann;

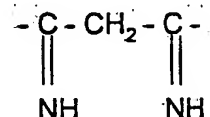
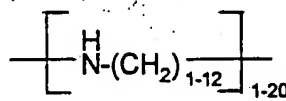
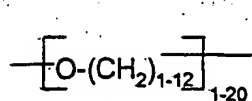
[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylen-O]<sub>1-100</sub>-H; Aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylen-aryl; -(O-SiR'<sub>2</sub>)<sub>1-32</sub>-O-SiR'<sub>3</sub>, wobei R' die Bedeutung C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy hat; Heterocyclus,

15 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen-heterocyclus, wobei die Aryl- und Heterocyclusreste an Kohlenstoff- oder Heteroatomen einfach oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimino, Carboxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

20 Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylimino, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylcarbonyl, Aminocarbonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, substituiert sein können;

R<sup>19</sup> für C<sub>4</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylen, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>1-17</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NR)<sub>1-17</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>, wobei R  
25 Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist;

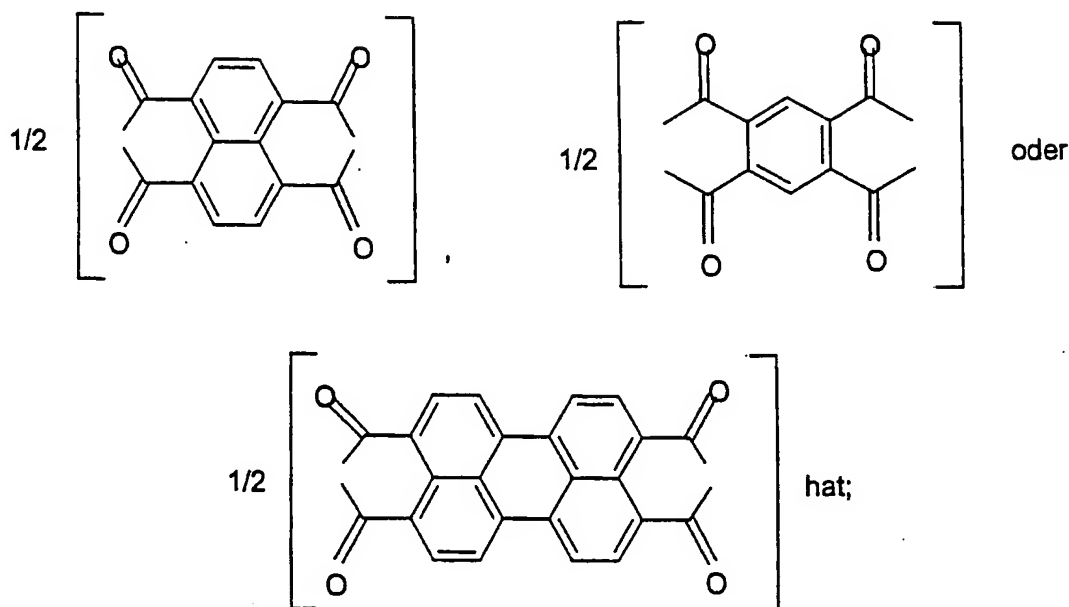
X die Bedeutung von Y sowie -CO-CH<sub>2</sub>-CO-,



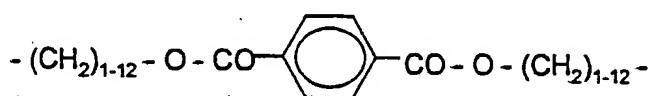


WO 01/40878

PCT/EP00/11217



5 Y die Bedeutung  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{C}(=\text{S})-$ ,  $-\text{C}(=\text{NH})-$ ,  $-(\text{CH}_2)_{1-18}-$ ,



10 oder o-, p-, m-(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)Arylen oder (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>)Heteroarylen mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S hat;

R<sup>60</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylen-heterocyclus, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>)-Heteroaryl mit 1, 2, 3 oder 4

15 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S,

R<sup>61</sup> und R<sup>64</sup> für  $-(\text{CH}_2)_{1-18}-$ , C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylen, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen, C<sub>0</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen-heterocyclus,

Z für -NH- oder -O-;

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

$A_1^\ominus$  und  $A_3^\ominus$  für  $-\text{COO}^\ominus$ ,  $-\text{SO}_3^\ominus$ ,  $-\text{OSO}_3^\ominus$ ,  $-\text{SO}_2^\ominus$ ,  $-\text{COS}^\ominus$  oder  $-\text{CS}_2^\ominus$ ;

$A_2$  für  $-\text{SO}_2\text{Na}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  oder Wasserstoff;

$R^{69}$  und  $R^{70}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{32}$ -Alkyl, wobei in der Alkylkette eine oder mehrere der Gruppen  $-\text{NH-CO-}$ ,  $-\text{CO-NH-}$ ,  $-\text{CO-O-}$  oder  $-\text{O-CO-}$  enthalten sein kann;  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylen-aryl,  $\text{C}_0\text{-C}_{18}$ -Alkylen-heterocyclus,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Hydroxyalkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Halogenalkyl, Aryl,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^\ominus$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-SO}_3^\ominus$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-SO}_3^\ominus$ ,

10

$R^{71}$  und  $R^{72}$  für  $-(\text{CH}_2)_{1-12}$ ; und

$R^{73}$  und  $R^{74}$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl stehen.

6) Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  bis  $R^{18}$  Wasserstoff, CN,  $\text{CH}_2\text{-CN}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkoxy,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Hydroxy-alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Halogenalkenyl, wobei Halogen vorzugsweise F oder Cl bedeutet,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Aminoalkyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -Trialkylammonium- $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -alkyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylen- $\text{O}(\text{C}=\text{O})$ - $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ alkyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylen- $\text{O}(\text{C}=\text{O})$ -phenyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylen- $\text{NHCO}$ - $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ alkyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylen- $\text{NHCO}$ -phenyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylen- $(\text{C}=\text{O})\text{O}$ - $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ alkyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylen- $(\text{C}=\text{O})\text{O}$ -phenyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylen- $(\text{C}=\text{O})\text{NH}$ - $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ alkyl,  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkylen- $\text{CONH}$ -phenyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen-heterocyclus;

$R^{19}$   $\text{C}_4\text{-C}_5$ -Alkylen,  $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-O})_{1-9}$ - $(\text{CH}_2)_{1-2}$ ,  $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH})_{1-9}$ - $(\text{CH}_2)_{1-2}$ ;  
 $R^{60}$   $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Acyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen-phenyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylen-pyridyl, Phenyl, Pyridyl;

$R^{61}$  und  $R^{64}$   $-(\text{CH}_2)_{1-12}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylen-phenylen, Phenylen;  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylenpyridylen- oder -piperidylen;

$R^{71}$  und  $R^{72}$   $-(\text{CH}_2)_{1-8}$  und

$R^{73}$  und  $R^{74}$  Wasserstoff oder  $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ -Alkyl bedeuten.

30

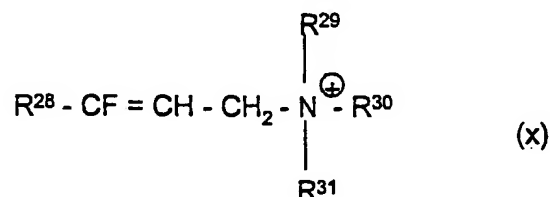
7) Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumion ein aliphatischer oder aromatischer 5 bis 12-gliedriger Heterocyclus mit 1 bis 4 ringangehörigen N-, O- und/oder S-Atomen, wobei 2 bis 8 Ringe annelliert sein können, ist, vorzugsweise Pyridinium, Pyridazinium, Pyrimidinium, Pyrazinium,

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

Purinium, Tetraazaporphyrinium, Piperidinium, Morpholinium, Tetrazonium, Triaza-cyclononanium und Tetraaza-cyclododecanium.

- 8) Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der kationische Metallkomplex ein Metallcarboxylat, Metallsalicylat, Metallsulfonat, 1:1-Metall-Azo-komplex oder ein Metall-dithiocarbamat ist, wobei Metall vorzugsweise Al, Mg, Ca, Sr, Ba, TiO, VO, Cr, V, Ti, Zr, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und ZrO ist, und der Metallkomplex gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Liganden enthält.
- 9) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Kation ein fluoriertes Ammoniumion der Formel (x) ist



- 15) worin  
 $\text{R}^{28}$  perfluoriertes Alkyl mit 5 bis 11 C-Atomen,  
 $\text{R}^{29}$ ,  $\text{R}^{30}$  und  $\text{R}^{31}$  gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen, bedeuten.
- 10) Salziges Struktursilikat, worin das Silikat Hectorit, Beidellit, Illit, Muskovit, Xantophyllit, Margarit, Sepiolith, Saponit, Glimmer, Feldspat, Nontronit, Montmorillonit, Smectit, Bentonit, Faujasit, Zeolith A, X oder Y, Permutit, Sasil oder eine Kombination davon; und das Kation ein Ion der Formel (x) gemäß Anspruch 9 ist.
- 11) Verfahren zur Herstellung eines salzartigen Struktursilikats gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Silikat und das Salz des Kations der Formel (x) in wäßrigem Medium vereinigt.

WO 01/40878

PCT/EP00/11217

- 12) Elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend 30 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 99,5 Gew.-%, eines Bindemittels, 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, mindestens eines Salzes ionischer Struktursilikate und gegebenenfalls 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, eines Farbmittels, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks.

## International Application No.

PCT/EP 00/11217

IPC 7 G03G9/097 C09D5/03 H0167/02 B01D57/00 C07C211/63  
C01B33/44 C01B39/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03G C09D H01G B01D C07C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | DE 31 20 542 A (HITACHI)<br>25 March 1982 (1982-03-25)<br>page 8, paragraph 2; claims 1,4; examples 1,2  | 1-3,12                |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1996, no. 05,<br>31 May 1996 (1996-05-31)<br>& JP 08 006295 A (RICOH),<br>12 January 1996 (1996-01-12)<br>abstract | 1,2,4,5,<br>12        |
| X          | US 4 808 849 A (I.I. INCULET)<br>28 February 1989 (1989-02-28)<br>claims 1-6,8,13-16   | 1-3,12                |
|            | -/-  |                       |

**Y** Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*"E" earlier document but published on or after the international filing date
- \*"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2001

Date of mailing of the international search report

14/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanhecke, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/11217

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | US 5 556 618 A (K.AND0)<br>17 September 1996 (1996-09-17)<br>column 3, line 5 - line 10; claim 1   | 1,12                  |
| A          | US 5 015 676 A (H.T.MACHOLDT)<br>14 May 1991 (1991-05-14)<br>claim 1; example 10   | 1,12                  |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 014, no. 529,<br>20 November 1990 (1990-11-20)<br>& JP 02 221964 A (CANON),<br>4 September 1990 (1990-09-04)<br>abstract   | 12                    |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199041<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class E05, AN 1990-308725<br>XP002159326<br>& JP 02 217867 A (FUJI XEROX),<br>30 August 1990 (1990-08-30)<br>abstract | 12                    |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199538<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A12, AN 1995-285780<br>XP002159327<br>& JP 07 181719 A (KAO),<br>21 July 1995 (1995-07-21)<br>abstract          | 12                    |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 009, no. 203,<br>21 August 1985 (1985-08-21)<br>& JP 60 066262 A (FUJI SHASHIN)<br>abstract  | 1                     |
| A          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199105<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A12, AN 1991-031921<br>XP002159328<br>& JP 02 299878 A (CANON),<br>12 December 1990 (1990-12-12)<br>abstract    | 1,12                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11217

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 3120542 A                              | 25-03-1982          | JP 56164349 A              | 17-12-1981          |
|   |                     | JP 1139424 C               | 11-03-1983          |
|   |                     | JP 56164350 A              | 17-12-1981          |
|   |                     | JP 57029704 B              | 24-06-1982          |
|   |                     | JP 56164351 A              | 17-12-1981          |
|   |                     | JP 57063550 A              | 17-04-1982          |
|   |                     | JP 57063551 A              | 17-04-1982          |
|   |                     | JP 57063552 A              | 17-04-1982          |
|   |                     | US 4404270 A               | 13-09-1983          |
| JP 08006295 A                             | 12-01-1996          | NONE                       |                     |
| US 4808849 A                              | 28-02-1989          | NONE                       |                     |
| US 5556618 A                              | 17-09-1996          | JP 5190389 A               | 30-07-1993          |
|   |                     | CA 2105651 A,C             | 09-07-1993          |
|   |                     | DE 69311977 D              | 14-08-1997          |
|   |                     | DE 69311977 T              | 06-11-1997          |
|   |                     | EP 0575629 A               | 29-12-1993          |
|   |                     | WO 9314510 A               | 22-07-1993          |
|   |                     | KR 191345 B                | 15-06-1999          |
| US 5015676 A                              | 14-05-1991          | DE 3737493 A               | 18-05-1989          |
|   |                     | AT 90376 T                 | 15-06-1993          |
|   |                     | DE 3881639 A               | 15-07-1993          |
|   |                     | EP 0315084 A               | 10-05-1989          |
|   |                     | JP 1153772 A               | 15-06-1989          |
|   |                     | KR 9615970 B               | 25-11-1996          |
| JP 02221964 A                             | 04-09-1990          | JP 2752410 B               | 18-05-1998          |
| JP 2217867 A                              | 30-08-1990          | NONE                       |                     |
| JP 7181719 A                              | 21-07-1995          | NONE                       |                     |
| JP 60066262 A                             | 16-04-1985          | NONE                       |                     |
| JP 2299878 A                              | 12-12-1990          | NONE                       |                     |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11217

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G03G9/097 C09D5/03 H01G7/02 B01D57/00 C07C211/63  
C01B33/44 C01B39/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G03G C09D H01G B01D C07C C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | DE 31 20 542 A (HITACHI)<br>25. März 1982 (1982-03-25)<br>Seite 8, Absatz 2; Ansprüche 1,4;<br>Beispiele 1,2   | 1-3,12             |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1996, no. 05,<br>31. Mai 1996 (1996-05-31)<br>& JP 08 006295 A (RICOH),<br>12. Januar 1996 (1996-01-12)<br>Zusammenfassung | 1,2,4,5,<br>12     |
| X          | US 4 808 849 A (I.I.INCULET)<br>28. Februar 1989 (1989-02-28)<br>Ansprüche 1-6,8,13-16   | 1-3,12             |

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vanhecke, H



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11217

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------|
| A          | US 5 556 618 A (K.ANDO)<br>17. September 1996 (1996-09-17)<br>Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 10; Anspruch 1   | 1,12                |
| A          | US 5 015 676 A (H.T.MACHOLDT)<br>14. Mai 1991 (1991-05-14)<br>Anspruch 1; Beispiel 10  | 1,12                |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 014, no. 529,<br>20. November 1990 (1990-11-20)<br>& JP 02 221964 A (CANON),<br>4. September 1990 (1990-09-04)<br>Zusammenfassung  | 12                  |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199041<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class E05, AN 1990-308725<br>XP002159326<br>& JP 02 217867 A (FUJI XEROX),<br>30. August 1990 (1990-08-30)<br>Zusammenfassung | 12                  |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199538<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A12, AN 1995-285780<br>XP002159327<br>& JP 07 181719 A (KAO),<br>21. Juli 1995 (1995-07-21)<br>Zusammenfassung          | 12                  |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 009, no. 203,<br>21. August 1985 (1985-08-21)<br>& JP 60 066262 A (FUJI SHASHIN)<br>Zusammenfassung  | 1                   |
| A          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199105<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A12, AN 1991-031921<br>XP002159328<br>& JP 02 299878 A (CANON),<br>12. Dezember 1990 (1990-12-12)<br>Zusammenfassung    | 1,12                |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11217

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 3120542 A                                       | 25-03-1982                    | JP 56164349 A                     | 17-12-1981                    |
|  |                               | JP 1139424 C                      | 11-03-1983                    |
|  |                               | JP 56164350 A                     | 17-12-1981                    |
|  |                               | JP 57029704 B                     | 24-06-1982                    |
|  |                               | JP 56164351 A                     | 17-12-1981                    |
|  |                               | JP 57063550 A                     | 17-04-1982                    |
|  |                               | JP 57063551 A                     | 17-04-1982                    |
|  |                               | JP 57063552 A                     | 17-04-1982                    |
|  |                               | US 4404270 A                      | 13-09-1983                    |
| JP 08006295 A                                      | 12-01-1996                    | KEINE                             |                               |
| US 4808849 A                                       | 28-02-1989                    | KEINE                             |                               |
| US 5556618 A                                       | 17-09-1996                    | JP 5190389 A                      | 30-07-1993                    |
|  |                               | CA 2105651 A,C                    | 09-07-1993                    |
|  |                               | DE 69311977 D                     | 14-08-1997                    |
|  |                               | DE 69311977 T                     | 06-11-1997                    |
|  |                               | EP 0575629 A                      | 29-12-1993                    |
|  |                               | WO 9314510 A                      | 22-07-1993                    |
|  |                               | KR 191345 B                       | 15-06-1999                    |
| US 5015676 A                                       | 14-05-1991                    | DE 3737493 A                      | 18-05-1989                    |
|  |                               | AT 90376 T                        | 15-06-1993                    |
|  |                               | DE 3881639 A                      | 15-07-1993                    |
|  |                               | EP 0315084 A                      | 10-05-1989                    |
|  |                               | JP 1153772 A                      | 15-06-1989                    |
|  |                               | KR 9615970 B                      | 25-11-1996                    |
| JP 02221964 A                                      | 04-09-1990                    | JP 2752410 B                      | 18-05-1998                    |
| JP 2217867 A                                       | 30-08-1990                    | KEINE                             |                               |
| JP 7181719 A                                       | 21-07-1995                    | KEINE                             |                               |
| JP 60066262 A                                      | 16-04-1985                    | KEINE                             |                               |
| JP 2299878 A                                       | 12-12-1990                    | KEINE                             |                               |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**